

HUYNH Xuan Quang

ARTICLE
TIRÉ DE LA THÈSE
DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

EFFETS CINÉTIQUES DE SEL.
RELATIONS D'EFFETS DE MILIEU ET D'ASSISTANCE.
APPLICATION A LA BROMATION DES OLÉFINES.

Soutenue le 5 Juin 1971 devant le Jury composé de :

MM. J. E. DUBOIS		<i>Président</i>
R. SCHAAL	}	<i>Examineurs</i>
J. BARTHEL		
M. NICLAUSE	}	<i>Invités</i>
K. YATES		

HUYNH Xuan Quang

ARTICLE

TIRÉ DE LA THÈSE

DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES



EFFETS CINÉTIQUES DE SEL.

RELATIONS D'EFFETS DE MILIEU ET D'ASSISTANCE.

APPLICATION A LA BROMATION DES OLÉFINES.

Soutenue le 5 Juin 1971 devant le Jury composé de :

MM. J. E. DUBOIS

Président

R. SCHAAL

J. BARTHEL

} *Examineurs*

M. NICLAUSE

K. YATES

} *Invités*

HUYNH XUAN QUANG

ARTICLE

TIRE DE LA THESE

DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES



EFFETS CINETIQUES DE SELS

RELATIONS D'EFFETS DE MILIEU ET D'ASSISTANCE

APPLICATION A LA ROMATISATION DES OLÉFINES

Soutenu le 2 Juin 1971 devant le Jury composé de :

MM. J. E. DUBOIS

Président

E. SCHAAK

Rapporteur

A. BARTHEL

M. NICLAISE

Jury

R. YATES

N° 211. — EFFETS CINÉTIQUES DE SEL.

I. — Contribution de l'effet physique du sel (ES_M) sur la réactivité (*),

par Xuan Quang HUYNH et Jacques-Émile DUBOIS (**).

(Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII,
associé au CNRS, 1, rue Guy de la Brosse, 75-Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 27.4.72.)

SOMMAIRE

Les théories électrostatiques d'effets cinétiques de sels sont peu utilisables en chimie organique du fait de leurs faibles domaines de validité en concentration et de l'action spécifique de nombreux sels.

On propose un traitement des effets cinétiques de sels (ES) en distinguant un effet physique de milieu (ES_M) et un effet de contact ou d'assistance (ES_A):

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$$

Pour le calcul des effets ES_M , seuls discutés ici, on tient compte des interactions coulombiennes classiques (DEBYE-HÜCKEL) mais aussi de paramètres plus empiriques tels que la dimension des ions et des réactifs et de certaines interactions de polarisation « entité-milieu ».

On effectue l'étude formelle de ces effets ES_M dans le domaine de concentration de sel $D_e(0-1\text{ M})$ pour les réactions modèles de type ion-ion, ion-molécule, et molécule-molécule.

SUMMARY

Electrostatic theories of kinetic salt effects can hardly be used in organic chemistry. This results from their low range of validity which is limited to very diluted solutions and from the specific effects of a variety of salts.

A treatment of kinetic salt effects (ES) is proposed which distinguishes between physical effect of the medium (ES_M) and assistance effect by the salt (ES_A), according to the relation

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$$

ES_M effects are here studied as a function not only of classical coulombic interactions (DEBYE-HÜCKEL) but also of empirical parameters accounting for the dimensions of ions and reactants and for some « entity-medium » polarisation interactions.

Kinetic relations of ES_M effects are derived for model reactions of the ion-ion, ion-molecule and molecule-molecule types in the salt concentration domain $D_e(0-1\text{ M})$.

Les théories classiques des effets cinétiques de sel ($1-8$) sont toutes basées sur le modèle simplifié de solution ionique originellement proposé par DEBYE et HÜCKEL (9). Ce modèle du continuum diélectrique ainsi que les approximations du développement mathématique limitent en outre la validité

de ces théories aux très faibles concentrations de sel ($\sim 10^{-2}\text{ M}$ dans l'eau) et, par là-même, leur application en chimie organique où les effets de sel sont généralement faibles (réactions de type ion-dipôle et dipôle-dipôle).

Pour rendre compte des effets cinétiques expérimentaux dans un domaine de concentration plus large $D_e(0-1\text{ M})$ (*), nous allons, dans une approche semi-empirique, prendre en considération non seulement les effets électrostatiques, mais aussi les perturbations créées par la taille réelle des ions sur la structure du solvant et les interactions ion-solvant.

* *

Un modèle physique de solution ionique valable dans tout le domaine de concentration, i.e. de la solution infiniment diluée à la solution saturée, doit rendre compte de la structure moléculaire du solvant et de la taille réelle des ions. Un modèle mathématique satisfaisant ne pourra être obtenu que lorsqu'on saura expliciter, pour toute valeur de r_{ij} , les coefficients du polynôme ($10a$, 11)

$$U_{ij}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^{12} \frac{A_k}{r_{ij}^k} \text{ exprimant le potentiel mutuel}$$

de deux solutés (ions ou molécules) séparés par une distance r_{ij} .

Actuellement, les théories des solutions ioniques peuvent être classées en deux groupes dans lesquels le solvant est traité soit comme un continuum diélectrique (modèle primitif), soit comme une structure moléculaire détaillée (modèle discontinu). Les théories les plus évoluées du premier groupe tiennent compte tout au plus de quelques uns des termes en $(1/r)$ à $(1/r^4)$ du potentiel et nécessitent des développements mathématiques très importants qui ne sont pas toujours exempts d'approximations. Les théories du second groupe sont moins quantitatives et n'ont été appliquées qu'à l'hydratation des ions (10). Aucune de ces théories n'est suffisante pour décrire une solution de concentration moyenne ($\sim 1\text{ M}$) et *a fortiori* de concentration élevée. Par ailleurs, l'expérience montre que dans de nombreuses réactions chimiques, certaines forces à courtes distances sont spécifiques des entités engagées.

(*) Cet article constitue une partie de la Thèse de Doctorat-ès-Sciences de X. Q. Huynh, Université de Paris VII, 1971, (N° CNRS, AO 5884).

(**) A qui doivent être demandés les tirés à part.

(*) Pour les symboles utilisés, voir le glossaire.

Ces difficultés d'interprétation se traduisent par un nombre restreint d'études d'effets de sel.

Pour faciliter et rendre plus fructueuse l'application de ces effets cinétiques de sel à l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique, nous présentons dans cette série d'articles une approche semi-empirique du problème.

Dans le cas le plus général nous considérons qu'un sel peut avoir deux effets sur une réaction chimique en solution :

- effet de milieu induit par le sel (ES_M),
- effet d'assistance (ES_A).

Ceci peut être exprimé par la relation cinétique

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A} \quad (1)$$

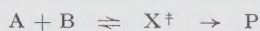
Le premier terme traduit l'existence du potentiel $U_{ij}(r_{ij})$ et rend compte des influences indirectes du sel sur la réactivité i.e. la modification des paramètres structuraux du solvant et de l'activité des réactifs. Le second terme prend en considération les phénomènes de transfert de charge qui peuvent se produire entre les ions « catalyseurs » (*) et les réactifs. KLOPMAN⁽¹²⁾ base ainsi sa théorie de la réactivité sur un « effet de frontière » de ce type. Nous suggérons le terme « effet d'assistance » (ES_A) pour rendre compte de ces actions directes du sel sur une réaction chimique^(13b, 14-16).

Pour interpréter les résultats cinétiques à partir de l'équation (1), il est nécessaire d'estimer les contributions relatives de ces deux effets et leur relation au mécanisme réactionnel. Ces conditions sont simplement remplies par l'établissement de relations cinétiques d'effet de sel pour quelques réactions modèles et par la définition de leur domaine de validité.

* * *

Dans ce premier article, nous considérons le cas particulier où $\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$ est négligeable, cas fréquent avec les sels minéraux simples et généralement connu sous le nom d'effet de sel primaire^(6, 7, 17).

Des différents modèles de réactions chimiques, nous avons retenu trois types de réactions élémentaires : ion-ion, ion-molécule neutre, molécule neutre-molécule neutre. La dérivation des relations d'effets ES_M pour ces types de réactions est basée sur la variation des coefficients d'activité. Ainsi l'établissement de la loi $k = f(\text{sel})$ pour une réaction



dérive de la relation de BRÖNSTEDT-BJERRUM⁽¹⁷⁾

$$k = k_0 \frac{y_A y_B}{y_{X^\ddagger}} \quad (2)$$

où k_0 = constante de vitesse de la réaction de référence, en l'absence de sel.

y_i = coefficient d'activité de l'entité « i ».

(*) Ce terme désigne les ions qui ont été rajoutés aux réactifs et permet de les différencier des réactifs ioniques dans les réactions ion-ion et ion-molécule.

Si, dans l'effet total (1), on pose $\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A} = 0$, on obtient

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} = (\Delta G^\ddagger_{ES_M})_0 - (\Delta G^\ddagger_{ES_M}) = RT \ln k/k_0 \quad (3)$$

qui peut être décomposé en deux contributions électrostatique et non électrostatique⁽⁸⁾ :

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} = (\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M})^{el.} + (\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M})^{n.el.} \quad (4)$$

Pour atteindre nos objectifs, les relations recherchées doivent être valables dans un domaine pratique et bien défini de concentration de sel, que nous fixons à D_e (0 — 1 M). Dès lors, la procédure consistera à faire un choix critique d'expressions de coefficients d'activité des sels et des non électrolytes pris comme entités de nature et de dimensions discrètes et qui soient valables dans le domaine D_e (0 — 1 M). Les relations cinétiques recherchées sont ensuite aisément déduites des équations (2) à (4).

I. — Expression des coefficients d'activité.

Divers auteurs ont proposé des expressions de coefficient d'activité qui rendent compte plus ou moins finement des interactions ion-ion, ion-dipôle, ion-dipôle induit, ion-cavité et de la solvation correspondant aux quatre premiers termes du potentiel $U_{ij}(r_{ij})$.

Dans ce qui suit, nous étudierons séparément les expressions correspondant aux électrolytes et aux molécules neutres.

I.1. — Coefficient d'activité des électrolytes.

D'après SCATCHARD^(18c), l'expression du coefficient d'activité d'un électrolyte doit rendre compte des interactions charge-charge, charge-molécule et molécule-molécule parce qu'un ion n'est pas une simple charge mais une molécule chargée. Ces interactions peuvent être séparées en deux contributions électrostatique et non électrostatique.

De même, GLUECKAUF^(18a) et ROBINSON et STOKES⁽¹⁹⁾, pour un domaine de concentration D_e (0 — 1 M) ont considéré deux contributions électrostatique et statistique, ce dernier terme rendant compte de la solvation.

Enfin, DESNOYERS et CONWAY⁽²⁰⁾, pour le même domaine D_e , ont similairement proposé une équation,

$$\log y = \log y^c + \log y^h + \log y^{so} \quad (5)$$

où les termes y^c , y^h et y^{so} correspondent aux interactions coulombiennes, de solvation et « d'extra salting-out » ; ce dernier tient compte de la taille de l'ion et de la différence de polarisabilité entre le solvant et la cavité occupée par l'ion. Dans cette équation (5), les termes y^{so} et y^h sont spécifiques du sel alors qu'en principe la contribution coulombienne ne devrait dépendre que de la charge des ions. En

fait, si GLUECKAUF ^(18a) trouve effectivement le même coefficient K dans l'expression

$$\log y^c = -\frac{Az_+z_-\sqrt{m}}{1+B\sqrt{m}} - \frac{am^2}{(1+bm)^2} \simeq -Km^{1/3} \quad (6)$$

pour tous les électrolytes qu'il a étudié, DESNOYERS et CONWAY ⁽²⁰⁾ constatent au contraire que les coefficients de leur équation empirique (7) dépendent légèrement de la nature du sel :

$$\log y^c = a - bc^{1,3} \quad (7)$$

L'existence de paramètres ajustables dans les équations (5-7) nous autorise à postuler une séparation de variables dans l'expression globale du coefficient d'activité des électrolytes, se traduisant de la manière suivante :

1. La composante coulombienne y^c est totalement indépendante de la taille des ions et ne dépend que de leur charge ;

2. La contribution due aux dimensions finies des ions est reportée dans les termes y^{so} et y^h .

Cette hypothèse permet d'exprimer le coefficient d'activité d'un sel par l'équation :

$$\log y = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - \frac{aI^2}{(1+bI)^2} + E\left(\sum_i \sum_j \frac{\bar{V}_{ij}}{r_{ij}}\right) I + \log y^h \quad (8)$$

avec I = force ionique.

Dans cette équation, les 2 premiers termes de droite sont colligatifs (contribution coulombienne) tandis que les deux termes suivants (extra salting-out et solvation) sont spécifiques du sel.

Remarquons que cette équation (8) est comparable à celle proposée par GUGGENHEIM ^(19, 22b) :

$$\log y_{RX} = -\frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + b_{RX}I \quad (9)$$

vérifiée jusqu'à 0,1 M dans l'eau et dont le seul paramètre b_{RX} est spécifique et ajustable.

L'équation (8) a été dérivée des équations (5-7) qui ont été vérifiées pour des solutions aqueuses. Nous étendons cependant la validité de toutes ces équations aux autres solvants, compte tenu de la relation de BATES ⁽²³⁾

$${}^s y_i^s = {}^o y_i^s \cdot y_i^s \quad (10)$$

qui lie le coefficient d'activité d'un électrolyte « i » dans un solvant « s » à celui du même électrolyte dans un solvant de référence « O » par un facteur constant ${}^o y_i^s$ caractéristique de « s ».

En définitive, nous admettons que l'équation (8) rend compte de toutes les interactions physiques existant dans une solution saline comportant un seul sel en concentration inférieure à 1 M; cette équation est valable quelle que soit la valence des ions.

I. 2. — Coefficient d'activité des molécules neutres.

Dans le domaine choisi D_e ($O - 1$ M) de concentration de sel, le coefficient d'activité des non électrolytes obéit à la loi empirique,

$$\log y = K.C. \quad (11)$$

La constante K de l'équation (11) a été interprétée de deux façons différentes.

Pour DEBYE et McAULAY ^(24, 34) et KIRKWOOD ⁽²⁴⁾ qui ont adopté le modèle du continuum diélectrique, K est une fonction du moment dipolaire de la molécule neutre.

Pour LONG et McDEVIT ⁽²⁴⁾, ces effets de sels sont une conséquence indirecte des effets des ions, de dimensions finies, sur la pression interne du solvant.

Nous adoptons, à ce stade, cette dernière théorie qui est actuellement la plus citée ⁽²⁷⁻³⁰⁾; elle est à rapprocher de celle de « l'extra salting-out » de DESNOYERS et CONWAY. Le paramètre K est alors exprimé par :

$$K = \frac{\bar{V}_i^o(V_s - \bar{V}_s^o)}{2,303 \beta_0 RT} \quad (12)$$

avec

$\bar{V}_i^o$ = volume molaire partiel du non-électrolyte à dilution infinie.

$\bar{V}_s$ = volume molaire partiel de l'électrolyte pur.

$\bar{V}_s^o$ = volume molaire partiel de l'électrolyte pur à dilution infinie.

β_0 = compressibilité du solvant pur.

Précisons que l'équation (11) a été vérifiée dans l'eau et dans une série d'alcools ⁽²⁴⁻²⁶⁾ pour des concentrations de sel pouvant atteindre 10 M. Comme précédemment, nous étendons sa validité aux autres solvants.

II. — Relations d'effets ES_M .

Nous distinguons trois cas, suivant le type de réaction élémentaire.

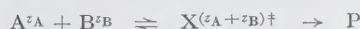
II.1. — Réactions entre ions.

L'équation (8) n'est valable que pour des solutions contenant un seul électrolyte. Nous considérons donc les cas particuliers suivants :

1) La concentration des réactifs est négligeable devant celle de l'électrolyte support.

2) En l'absence d'électrolyte support, l'un des réactifs est en excès.

Considérons alors une réaction élémentaire du type



avec

$$z_i = \text{valence de l'ion " i "}$$

Dans les cas particuliers retenus, le terme y^h de solvation, associé à la diminution de l'activité du solvant, est identique, en première approximation,

pour toutes les entités réactionnelles. Les équations (2) et (8) entraînent alors :

$$\log k/k_0 = \frac{2Az_A z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{aI^2}{(1 + bI)^2} + (E_A + E_B - E_{X^+})I + \log y^h \quad (13)$$

et par analogie à (6)

$$\log k/k_0 \simeq z_A z_B K' C^{1/3} + (\Delta E)C + \log y^h \quad (14)$$

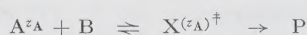
L'équation (14) exprime, par les termes ΔE et y^h , la spécificité générale des effets ES_M sur les réactions élémentaires entre ions. Dans le cas particulier des solutions diluées ($C < 0,1$ M), seul le premier terme de l'équation (14) est significatif et pour les solutions très diluées ($C < 10^{-3}$ M) on retrouve, par utilisation de l'équation (6), la loi limite de BRÖNSTEDT-BJERRUM (1, 2, 17).

$$\left(\frac{\partial (\log k/k_0)}{\partial \sqrt{C}} \right)_{\sqrt{C}=0} = 2Az_A z_B \quad (15)$$

II.2. — Réactions entre ion et molécule neutre.

Comme précédemment, nous ne considérons que deux cas : sel support en excès et absence de sel support.

Soit la réaction :



Dans les conditions retenues, les termes y^c et y^h s'annulent quand on substitue les relations (8) et (11) dans (2). On obtient :

$$\log k/k_0 = (K_B + E_A - E_{X^+})C \quad (16)$$

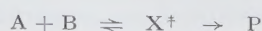
D'après cette équation, les effets ES_M sur les réactions ion-molécule neutre sont essentiellement fonction des phénomènes d'extra salting-out (E_A et E_{X^+}) et de variation de la pression interne (K_B) du solvant associés à la taille réelle des ions et des molécules neutres.

Le signe de cet effet ES_M ne peut être connu *a priori* car il dépend d'une différence de paramètres semi-empiriques qui ne peuvent être précisément calculés (20, 24).

Cependant, l'équation (16) est formellement en accord avec la loi dérivée de l'approche électrostatique de DUBOIS et BARTHEL (8). Sans être quantitative, l'équation (16) rend ainsi qualitativement compte de la variation exponentielle des constantes de vitesse en fonction de la concentration de sel observée par ces auteurs (8, 35) et de nombreux autres (7, 31).

II.3. — Réactions entre molécules neutres.

Dans ce dernier cas, nous ne ferons aucune restriction sur les concentrations des réactifs. Pour une réaction du type :



les équations (2) et (11) donnent

$$\log (k/k_0) = (K_A + K_B - K_{X^+})C \quad (17)$$

avec

K_i : paramètre d'effet de sel sur le coefficient d'activité de la molécule neutre « i ».

Pour les mêmes raisons que précédemment, la relation (17) ne peut être que qualitative, mais elle rend compte des effets cinétiques observés sur un grand nombre de réactions de solvolysse (5, 28, 30, 32, 33).

III. — Relations d'effets ES_M et théories électrostatiques.

Les théories électrostatiques classiques, basées sur le modèle de DEBYE et HÜCKEL (DH) ont permis d'aborder le problème des effets cinétiques de sel. Les relations qui en ont été dérivées sont quantitatives et vérifiées dans la mesure où l'on peut se placer dans des conditions quasi-idéales (solvant de forte constante diélectrique, très faibles concentrations de sel).

Dans des conditions plus réelles, ce modèle DH n'est plus valable. L'application des précédentes lois électrostatiques aboutit à une indétermination qui ne peut être levée. On peut en effet attribuer les écarts aux lois soit à l'insuffisance des théories soit à un modèle cinétique erroné. Le problème ne peut être résolu que par l'utilisation d'un modèle de solution ionique valable dans le domaine de concentration de sel considéré. Ainsi, on peut améliorer le modèle DH en introduisant la constante diélectrique actuelle du milieu chargé (35). Cette approche électrostatique améliorée fournit des lois semi-empiriques applicables dans un domaine de concentration plus élevée ($[sel] > 1$ M), moyennant un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme étudié.

Nous n'avons pas cherché à continuer dans cette voie en multipliant le nombre de paramètres; nous avons, au contraire, choisi une approche globale plus pragmatique du problème.

Ayant posé *a priori*, pour les réactions élémentaires, une simple alternative (eq. 1) entre effet de milieu ES_M et effet d'assistance ES_A , il nous importe moins, en vue d'une étude de mécanisme réactionnel, d'obtenir des relations quantitatives que des relations simplement qualitatives d'effet ES_M . En effet, nos connaissances actuelles ne permettent pas de chiffrer précisément toutes les interactions existant au sein de la solution ionique. Par contre, l'utilisation d'expressions semi-empiriques de coefficients d'activité présente l'avantage de tenir au moins implicitement compte, dans un domaine D_e donné, des interactions les plus importantes liées à la taille réelle des ions et des réactifs. Nous pouvons dès lors être assurés de la validité qualitative des relations cinétiques dérivées.

Ces relations (13, 16 et 17) font ressortir la spécificité des effets ES_M dans les solutions salines de concentration moyenne ($D_e(O) \sim 1$ M). Ce résultat doit être

rapproché de celui des théories électrostatiques classiques (¹⁻⁸) qui prédisent, au contraire, des effets colligatifs dans les solutions très diluées.

De plus, les équations (16 et 17) sont équivalentes à la forme simplifiée

$$\log(k/k_0) = b[\text{sel}]$$

qui peut être décomposée, d'après les équations (4), (8) et (13), en deux parties

$$\log(k/k_0) = (b_{\text{el.}} + b_{\text{n.el.}})[\text{sel}] \quad (18)$$

Ceci peut être justifié par la dépendance des équations (16) et (17) sur les paramètres E de DESNOYERS et CONWAY et K de LONG et McDEVIT. Le premier traduit des interactions non coulombiennes. Le second, d'après LONG et McDEVIT, correspond également à des forces non électrostatiques. En fait, la relation empirique (11) a été interprétée selon deux modèles basés l'un sur les interactions électrostatiques, l'autre sur la variation de la pression interne du solvant. Ces deux approches étant sans aucun doute complémentaires, une théorie unificatrice plus complète devrait permettre de dériver une relation additive de la forme

$$\log y = A_{\text{el.}}[\text{sel}] + B_{\text{n.el.}}[\text{sel}] \quad (19)$$

En conséquence, l'équation (18) rend compte des cas particuliers (⁵, ⁸, ²⁸) où les effets cinétiques de sel, dus uniquement aux interactions électrostatiques non spécifiques, vérifient les théories classiques (¹⁻⁸). Dans ces cas,

$$b_{\text{n.el.}} = 0$$

soit parce que la concentration de sel est très faible, soit à des concentrations plus élevées, par suite d'effets compensateurs sur les différentes entités réactionnelles (²⁸). Ainsi, le paramètre « $b_{\text{n.el.}}$ » est spécifique du sel, cependant que « $b_{\text{el.}}$ » ne dépend que de la charge de l'ion. Ce dernier paramètre est, d'après les théories électrostatiques (⁵, ⁷, ⁸, ³⁵), fonction de la structure du complexe activé mais, ainsi que nous l'avons montré, l'équation (18) ne permet pas de l'isoler.

Le principal intérêt de l'équation (18) est de nous donner une assurance raisonnable de la linéarité de la fonction $\log k/k_0 = f[\text{sel}]$ dans le domaine $D_e(\text{O} - 1 \text{ M})$. D'après l'équation (1), toute déviation à cette linéarité doit alors être recherchée parmi les causes suivantes :

- la réaction étudiée n'est pas élémentaire,
- les sels possèdent un effet d'assistance (ES_A).

Remarquons enfin que la spécificité des effets ES_M , démontrée par la prise en considération des dimensions finies des ions, entraîne que la notion de « force ionique », associée au modèle des ions ponctuels n'est plus valable dès que la concentration dépasse $\sim 10^{-2} \text{ M}$ pour les électrolytes 1-1 valents. En conséquence, la pratique courante d'utiliser un sel « inerte » pour maintenir la force ionique constante dans les mesures de réactivité, bien loin de

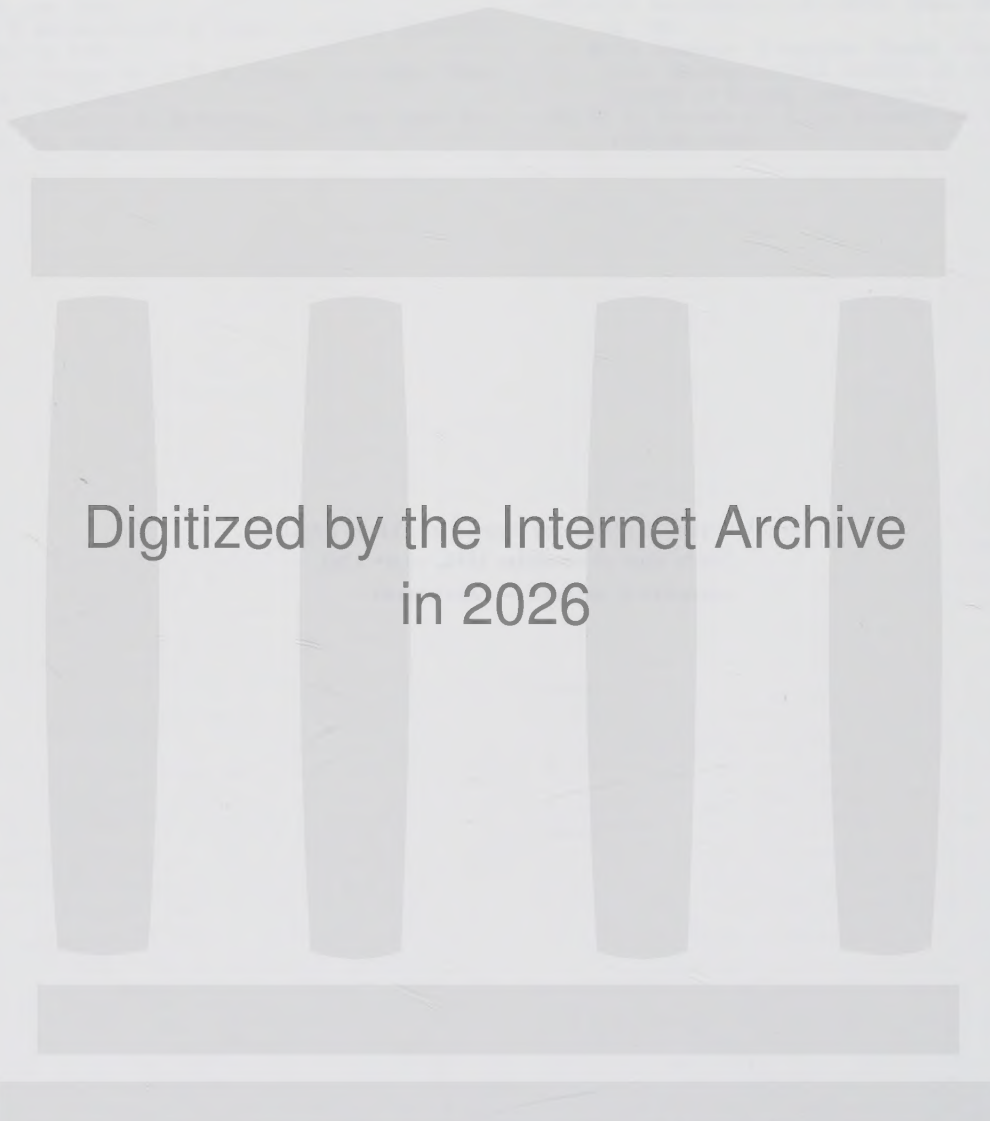
dégénérer le système cinétique, donne lieu à un effet spécifique supplémentaire. De plus, ce sel réputé inerte peut donner lieu à un effet d'assistance, effet discuté par ailleurs (³⁶).

Glossaire des symboles utilisés.

- b : paramètre de l'effet de milieu induit par le sel (ES_M),
- C : concentration molaire de sel,
- D : constante diélectrique du solvant,
- $D_e(\text{O} - 1 \text{ M})$: Domaine de concentration de sel compris entre les limites 0 et 1 M;
- E : paramètre de l'effet d'extra salting-out (équation 8).
- E_A : paramètre de l'effet d'extra salting-out sur le réactif A,
- I : force ionique,
- K_A : paramètre d'effet de sel sur le coefficient d'activité de la molécule neutre A,
- k, k_0 : constante de vitesse en présence et en absence de sel catalyseur,
- m : concentration molale de sel.
- $\bar{V}_i$: volume molaire partiel de l'entité « i »,
- Z_j : Valence de l'ion « j »,
- ΔE : différence de paramètres E.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. BRONSTEDT. — *Z. phys. Chem.*, 1922, **102**, 169; 1925, **115**, 337.
- (2) N. BJERRUM. — *Z. phys. Chem.*, 1924, **108**, 82; 1925, **118**, 251.
- (3) J. A. CHRISTIANSEN. — *Z. phys. Chem.*, 1924, **113**, 35.
- (4) G. SCATCHARD. — *Chem. Rev.*, 1932, **10**, 229.
- (5) L. C. BATEMAN, M. G. CHURCH, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD et N. A. TAHER. — *J. chem. Soc.*, 1940, p. 979.
- (6) K. J. LAIDLER. — *Chemical Kinetics*, 1965, McGraw-Hill.
- K. J. LAIDLER et H. EYRING. — *Ann. New York, Acad. Sci.*, 1940, **39**, 303.
- (7) E. S. AMIS. — *Kinetics of chemical change in solution*, 1949, Mc-Millan.
- (8) J. E. DUBOIS et J. BARTHEL. — In *Electrolytes Symposium*, p. 343, Pesce, Ed., 1962, Pergamon.
- (9) P. DEBYE et E. HÜCKEL. — *Physik. Z.*, 1923, **24**, 185 et 305; 1924, **25**, 145.
- (10) a) J. S. MUIRHEAD-GOULD et K. J. LAIDLER. — In *Chemical Physics of Ionic Solutions*, p. 75.
B. E. CONWAY et R. G. BARRADAS — Ed., 1966, J. Wiley.
b) H. S. FRANK, *Ibid.*, p. 53.
- (11) H. L. FRIEDMAN. — *Ionic Solution Theory*, 1962, Interscience.
- (12) G. KLOPMAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 223.
- (13) a) A. H. FAIBERG et S. WINSTEIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2763;
b) *Ibid.*, 2780.
- (14) A. CECCON et I. PAPA. — *J. chem. Soc.*, (B), 1969, p. 703.
- (15) F. SPIETH et A. R. OLSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 1412.
- (16) O. T. BENFEY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD. — *J. chem. Soc.*, 1952, p. 2488.
- (17) A. A. FROST et R. G. PEARSON. — *Kinetics and mechanism*, 1953, J. Wiley.
- (18) a) E. GLUECKAUF. — In *The Structure of Electrolytic Solutions*, chap. 7., W. J. Hamer, Ed., 1959, J. Wiley.
b) H. S. FRANK et P. T. THOMPSON. — *Ibid.*, chap. 8.
c) G. SCATCHARD. — *Ibid.*, chap. 2.
- (19) R. A. ROBINSON et R. H. STOKES. — *Electrolyte Solutions*, 1955, Butterworth.
- (20) J. E. DESNOYERS et B. E. CONWAY. — *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 2305.
- (21) E. HÜCKEL. — *Physik. Z.*, 1925, **26**, 93.
- (22) a) E. A. GUGGENHEIM. — *Phil. Mag.*, 1935, **19**, 588.
b) In *Thermodynamique*, p. 338. Dunod, 1965.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556004_0009

N° 212. — EFFETS CINÉTIQUES DE SEL.

II. — Effet d'assistance (ES_A) et loi polynomiale (*),

par Xuan Quang HUYNH et Jacques-Émile DUBOIS (**).

(Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII,
associé au CNRS, 1, rue Guy de la Brosse, 75-Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 27.4.72.)

SOMMAIRE

Les transferts de charge entre ions et réactifs, ou effets d'assistance ES_A, constituent des réactions quasi-chimiques qui se superposent aux réactions étudiées en l'absence de sel. Ces effets ES_A, constituant de l'effet cinétique total,

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$$

sont traités en fonction de différents mécanismes formels. L'effet cinétique total ES sur une réaction organique élémentaire de type ion-molécule ou molécule-molécule obéit à la relation semi-empirique générale,

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} \propto \log(k/k_0) = \log(e^{b_0[\text{sel}]} + Q_{s,0}^b e^{b_s[\text{sel}]} [\text{sel}])$$

et peut être négatif suivant le signe de l'effet ES_M et le mécanisme de l'effet ES_A. Cette expression de ES rend compte de la relation empirique de SALOMAA-WINSTEIN,

$$k = k_0(1 + \alpha [\text{sel}] + \beta [\text{sel}]^2 + \dots),$$

dont la vérification est nécessaire mais non suffisante pour postuler un effet ES_A.

L'étude est étendue aux mélanges binaires de sels : les effets spécifiques ES des sels minéraux simples sont additifs dans le domaine de concentration de sel D_e(0-1 M).

SUMMARY

Charge transfers between ions and reactants, or assistance effects (ES_A), are quasi chemical reactions superimposed on reactions which are effective in the absence of any salt.

These ES_A effects are studied as a function of various formal mechanisms. The total kinetic effect

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$$

on an elementary organic reaction of the ion-molecule or molecule-molecule type then obeys the semi empirical relation

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} \propto \log(k/k_0) = \log(e^{b_0[\text{salt}]} + Q_{s,0}^b e^{b_s[\text{salt}]} [\text{salt}])$$

The ES effect can be negative, according to the sign of the ES_M effect and the mechanism of the ES_A effect. Such an expression of ES accounts for the empirical SALOMAA-WINSTEIN relation,

$$k = k_0(1 + \alpha [\text{salt}] + \beta [\text{salt}]^2 + \dots)$$

(*) Cet article constitue une partie de la Thèse de Doctorat ès Sciences de X. Q. HUYNH, Université de Paris VII, 1971 (N° CNRS AO 5884).

(**) A qui doivent être demandés les tirés à part.

whose verification is a necessary but insufficient condition to postulate an ES_A effect.

This study is extended to binary salt mixtures: specific ES effects of simple mineral salts are additive in the salt concentration domain D_e(0 — 1 M).

Dans le précédent article (1), nous avons étudié les effets physiques de milieu induits par les sels (ES_M) sur les réactions élémentaires de type ion-ion, ion-molécule et molécule-molécule. Ces effets doivent se traduire par une relation exponentielle entre la constante de vitesse et la concentration de sel:

$$\log(k/k_0) = b[\text{sel}] \quad (1)$$

Cependant, SALOMAA (2), WINSTEIN (3) et de nombreux autres auteurs (4-10) ont vérifié ou postulé une loi de type polynomial:

$$k = k_0(1 + \alpha[\text{sel}] + \beta[\text{sel}]^2 \dots) \quad (2)$$

Tout récemment, PERRIN et PRESSING (35) ont proposé la seule tentative d'interprétation théorique détaillée de l'effet «normal» de WINSTEIN [équation (2) limitée au terme linéaire en sel]. Cette étude est cependant limitée à la solvolysé dans des solvants peu polaires où les sels se trouvent sous forme de paires d'ions. Le modèle utilisé est du type électrostatique, mettant en jeu des interactions dipôles-dipôles. Fondamentalement, cette approche est une extrapolation de celle de DEBYE et HÜCKEL où les ions seraient remplacés par des paires d'ions dipolaires. Selon notre terminologie (1) l'effet normal ainsi traité serait un simple effet ES_M dû aux paires d'ions. Cependant, le modèle utilisé pour le développement des calculs, complexe activé en contact avec une paire d'ion, est similaire à celui des réactions dipôles-dipôles traité par les théories électrostatiques classiques (36). L'équation théorique résultante est donc similairement de la forme exponentielle (1) et seules des approximations permettent de la ramener à la forme (2).

Pour notre part, nous proposons une approche moins théorique mais plus générale et phénoménologique du problème.

A la suite de la précédente étude et d'après la relation générale

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A} \quad (3)$$

l'origine de cette loi (2) pourrait être liée à l'existence du terme $\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$. Ce terme est supposé rendre compte des transferts de charge possibles entre les ions et les réactifs lors du recouvrement de leurs orbitales atomiques et moléculaires (1).

Ces effets spécifiques à distance de contact moléculaire peuvent être dus

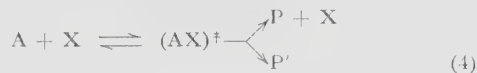
— soit à l'attaque chimique directe du substrat par le sel (15),

— soit à des interactions physiques entre le sel et le substrat ou le complexe de transition (11).

La différence entre ces deux actions n'est pas qualitative mais quantitative et nous rejoignons ici le problème délicat de la définition des complexes moléculaires (12, 13). En effet, suivant les auteurs et le domaine étudié, les forces mises en jeu dans la formation de ces complexes vont des faibles interactions réversibles à la véritable réaction chimique donnant lieu à la formation d'une liaison σ et à la possibilité d'isoler le complexe (12, 13).

Pour les effets cinétiques de sel, nous considérons simplement que la différence entre assistance physique et attaque chimique provient de ce que le complexe de transition, contenant dans les deux cas le sel, conduit à un dérivé, soit identique à celui de la réaction en l'absence de sel, soit possédant l'un au moins des éléments du sel.

En termes de cinétique, cette différence peut être illustrée par le schéma suivant :



Ce schéma est comparable à celui proposé récemment pour des réactions élémentaires, par MURRELL et PRATT (31) et LAIDLER (32) et basé sur un calcul des surfaces d'énergie potentielle selon la théorie de l'état de transition.

Selon ces auteurs, la décomposition du complexe de transition passe par un intermédiaire symétrique qui évolue vers P, P' ou (P + P') suivant les hauteurs des barrières de potentiel correspondantes.

Ces deux possibilités d'action du sel étant cinétiquement indiscernables, nous les désignerons sous le terme général d'effet d'assistance (ES_A).

Les effets cinétiques de sel peuvent alors être regroupés dans les quatre catégories suivantes, compte tenu des types de cinétique formelle.

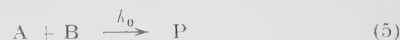
Effet de sel ↓	Réaction →	Élémentaire	Complexe
ES_M		1	3
ES_A		2	4

La première catégorie a été précédemment traitée. Dans ce qui suit, nous étudions d'abord, du point de

vue formel, la catégorie 2. Par ailleurs, l'effet physique de milieu (ES_M) étant toujours présent, nous étudierons ensuite l'effet de sel global ($ES_M + ES_A$) sur une réaction élémentaire (catégories 1 et 2), puis sur une réaction complexe (catégories 3 et 4).

I. — Effet d'assistance (ES_A) sur une réaction élémentaire : cinétique formelle.

Considérons une réaction élémentaire de base i.e. en l'absence de sel,



et la réaction « assistée » par le sel



Cette dernière peut *a priori* s'effectuer suivant 4 mécanismes :

1) Prééquilibre entre l'un des réactifs (A ou B) et le sel (schéma I du tableau I).

2) Prééquilibre entre les deux réactifs (A et B) suivi d'une attaque par le sel (schéma II du tableau I).

3) Attaque trimoléculaire directe, très peu probable puisque les réactions du 3^e ordre se font généralement par l'intermédiaire d'un prééquilibre entre deux des réactifs (14).

4) Stabilisation de l'état de transition par le sel ($ABX^\ddagger$). Il ressort, cependant, de la précédente discussion que la cinétique formelle de ce mécanisme doit correspondre soit au schéma I, soit au schéma II.

En définitive, le mécanisme d'assistance ne peut donc se faire que suivant deux schémas différents. Les relations cinétiques correspondantes, abstraction faite à ce stade de l'effet ES_M (1), ont été établies à l'aide du principe de l'état stationnaire et sont mises en parallèle dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre que l'effet ES_A peut être facilement mis en évidence par :

— un changement d'ordre de B, en présence du sel (schéma I),

— un ordre partiel du sel (schéma II).

De plus, dans le cas particulier où la 2^e étape est déterminante,

— le schéma II conduit à une relation cinétique simple (11').

— le schéma I peut également conduire aux relations simples (7), (8) et (11) à condition de se placer dans les conditions particulières précisées. En effet, le passage de l'expression de la vitesse à celle de la constante globale de vitesse nécessite l'utilisation des relations,

$$[A]_0 = [A] + [C]$$

$$[\text{sel}]_0 = [\text{sel}] + [C]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(C)}{(A)(\text{sel})}$$

TABLEAU I

Mécanismes d'assistance par un sel. Mise en évidence de la similitude des expressions de k_g .

	Schéma I	Schéma II
	$A + B \xrightarrow{k_0} P$ $A + \text{Sel} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ $C + B \xrightarrow{k_2} P$	$A + B \xrightleftharpoons[k'_{-1}]{k'_1} C \xrightarrow[k'_{-1}]{k'_2} P \quad (*)$ $A + B \xrightleftharpoons[k'_{-1}]{k'_1} C \xrightarrow[\text{sel}]{k'_3} P$ $K' = \frac{k'_1}{k'_{-1}}$
Cas général	$v = k_0[A][B] + \frac{k_1 k_2 [A][B][\text{Sel}]}{k_{-1} + k_2 [B]}$	$v' = k'_1 [A][B] \frac{k'_2 + k'_3 [\text{Sel}]}{k'_{-1} + k'_2 + k'_3 [\text{Sel}]}$
1 ^{re} étape déterminante	$k_{-1} \ll k_2 [B]$ $v = k_0 [A][B] + k_1 [A][\text{Sel}]$	$k'_{-1} \ll k'_2 + k'_3 [\text{Sel}]$ $v' = k'_1 [A][B] : \text{Assistance nulle}$
2 ^e étape déterminante	$k_{-1} \gg k_2 [B]$ $v = k_0 [A][B] + K k_2 [A][B][\text{Sel}]$ $\text{Si } [A]_0 \gg [\text{Sel}]_0$ $k_g = k_0 + \frac{K k_2 [\text{Sel}]_0}{1 + K [A]_0} = f\left(\frac{1}{A_0}\right) \quad (33)$ $\text{— Si } [A]_0 \ll [\text{Sel}] : (\text{condition EXSEL})$ $k_g = \frac{k_0 + k_s [\text{Sel}]}{1 + K [\text{Sel}]_0} \simeq k_0 + \delta_k [\text{Sel}] - K \delta_k [\text{Sel}]^2 + \dots \quad (8)$	$k'_{-1} \gg k'_2 + k'_3 [\text{Sel}]$ $v' = K' [A][B] (k'_2 + k'_3 [\text{Sel}])$ $k'_g = K' k'_2 + K' k'_3 [\text{Sel}] \quad (11')$ $= k'_0 + k'_s [\text{Sel}]$
	avec	
	$k_s = K k_2 \quad (9)$	
	$\delta_k = k_s - K k_0 = K (k_2 - k_0) \quad (10)$	
	$\text{— Si } [C] \ll [A] \simeq [A]_0 \ll [\text{Sel}]_0$ $k_g = k_0 + k_s [\text{Sel}]_0 \quad (11)$	

(*) La réaction de base ne serait plus élémentaire mais elle est simple si la 2^e étape est déterminante. ($k'_0 = K' k'_2$). Dans ces conditions, nos conclusions demeurent valables (cf. § III).

Dans le cas général, la concentration du complexe C est donnée par les racines d'une équation du second degré et l'expression résultante de k_g est particulièrement complexe. Seuls les cas particuliers retenus permettent de simplifier cette expression et de montrer ainsi l'intérêt de travailler dans les conditions EXSEL et TFCR (*).

Les différentes expressions d'effets ES_A étant ainsi définies, nous étudions plus particulièrement dans la suite les relations (8), (11) et (11') qui ont la forme polynomiale de l'expression empirique (2).

II. — Effet de sel global ($ES_M + ES_A$) sur une réaction élémentaire.

Le sel qui agit par assistance, produit par ailleurs un effet physique de milieu induit (1). L'action totale du sel dans un mécanisme assisté doit donc contenir ces deux contributions et vérifier la relation générale (3).

(*) Pour les symboles utilisés, voir le glossaire.

Pour exprimer quantitativement ceci, nous considérons la relation (11) et la relation (8) que nous limitons, dans un premier stade pour la clarté de l'exposé, à une forme linéaire :

$$k_g = k_0 + \delta_k [\text{sel}] \quad (8')$$

Ces relations (11) et (8') sont formellement identiques bien que k_s soit une véritable constante de vitesse, alors que δ_k est un paramètre (eq. 10). Aussi désignerons-nous indifféremment dans ce qui suit, sauf exceptions signalées, k_s et δ_k par k_s .

La contribution de l'effet physique de milieu (ES_M) se traduit par l'association d'une fonction exponentielle de la concentration en sel à chacune des constantes de vitesse élémentaire (1), ce qui donne :

$$k_g = k_0 e^{b_0 [\text{sel}]} + k_s e^{b_s [\text{sel}]} [\text{sel}] \quad (12)$$

avec

$e^{b_0 [\text{sel}]}$: fonction d'effet ES_M sur la constante de vitesse k_0 du mécanisme de base.

$e^{b_s [\text{sel}]}$: — soit, fonction ES_M associée à la constante de vitesse k_s du mécanisme assisté (11).

— soit, fonction ES_M globale associée au paramètre δ_k exprimé par la relation (10).

Pour des concentrations de sels minéraux simples inférieures à 1 M, les effets physiques ES_M sont généralement faibles et le développement des exponentielles limité au premier degré donne, après réarrangement :

$$k_g = k_0(1 + (b_0 + Q_{s,0}^k)[sel] + b_s Q_{s,0}^k[sel]^2 + \dots) \quad (13)$$

avec

$$Q_{s,0}^k = \frac{k_s}{k_0} \quad (14)$$

Cette équation (13) correspond bien à la relation empirique (2) employée par de nombreux auteurs ($2-10$).

Les différentes possibilités de variations de k_g suivant les coefficients b_0 , b_s et $Q_{s,0}^k$ du polynôme, sont regroupées figure 1 et dans

- le tableau II-a pour k_s et δ_{ic} positif,
- le tableau II-b pour δ_{ic} négatif.

Remarquons que si nous tenons compte, dans la relation (8) du terme en $[sel]^2$, les tableaux II-a et II-b restent valables moyennant le changement de variable :

$$b_s = b_\delta - K$$

TABLEAU II

Signes de l'effet global ES en fonction des valeurs algébriques des coefficients d'effets ES_M et du rapport des vitesses $k_s/k_0 = Q_{s,0}^k$

- II.a. $Q_{s,0}^k > 0$.
II.b. $Q_{s,0}^k < 0$.

a)

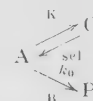
$b_0 \rightarrow$		$+$	
$b_s \downarrow$	$+$	$ b_0 < Q_{s,0}^k$	$ b_0 > Q_{s,0}^k$
	$-$	$+$	$-$
$+$	$+$	courbe 1	courbe 3
$-$	$-$	courbe 2	courbe 4

b)

$b_0 \rightarrow$		$+$	
$b_s \downarrow$	$+$	$b_0 > Q_{s,0}^k $	$b_0 < Q_{s,0}^k $
	$-$	$+$	$-$
$+$	$+$	courbe 1	courbe 4
$-$	$-$	courbe 2	courbe 3

Les courbes citées dans ce tableau se réfèrent à la figure 1.

Dans le cas limite où $k_s = 0$, c'est-à-dire quand l'équilibre est en compétition avec la réaction de base et que le complexe C n'est pas réactif,



la constante de vitesse globale s'écrit,

$$k_g = \frac{k_0}{1 + K[sel]} \quad (15)$$

TABLEAU III

Signes de l'effet global ($ES_M + ES_A$) en présence d'un équilibre compétitif (équation 16).

$b_0 \rightarrow$	$+$		$-$
	$b_0 > K$	$b_0 < K$	
$b_{ic} \downarrow$	$+$	$-$	$-$
$+$	courbe 2	courbe 4	courbe 4
$-$	courbe 1	courbe 3	courbe 3

Les courbes se réfèrent à la figure 1.

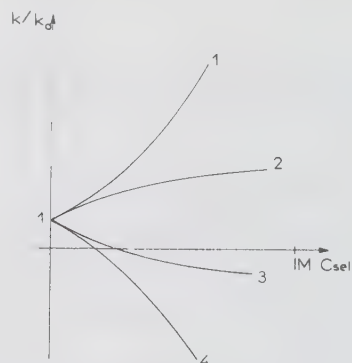


Fig. 1. — Formes de l'effet global ($ES_M + ES_A$) suivant les valeurs des coefficients de la loi polynomiale. (tableaux II et III).

Compte tenu de l'effet physique de milieu sur k_0 et K , elle devient :

$$\begin{aligned} k_g &= k_0 \frac{1 + b_0[sel]}{1 + K[sel] + b_K[sel]^2} \\ &\simeq k_0(1 + (b_0 - K)[sel] - b_K[sel]^2 + \dots) \end{aligned} \quad (16)$$

Il est alors évident que si la constante d'équilibre K est élevée, l'assistance du sel sera nettement négative et k_g aura la forme des courbes 3 et 4 (fig. 1).

Dans le cas le plus probable, pour les sels minéraux

simples, où K est relativement faible, le tableau III regroupe comme précédemment les différentes formes de variation suivant les signes et les valeurs relatives de b_0 , b_K et K .

En résumé, l'effet d'assistance d'un sel sur une réaction élémentaire de base peut être détecté de plusieurs façons :

1° L'ordre de l'un des réactifs change au passage de la réaction de base à la réaction en présence de sel (tableau I).

2° L'effet global du sel sur k_g dépend de la concentration initiale de réactif (eq. 7) quand : $[\text{réactif}]_0 \gg [\text{sel}]_0$.

3° En présence d'un excès de sel, les relations polynomiales (13) ou (16) sont vérifiées (*).

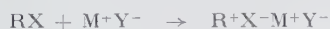
Cette assistance est spécifique et peut être négative. Nous pouvons alors considérer la catalyse acide-base comme un cas particulier des effets cinétiques de sel ⁽¹⁴⁾.

Notons cependant que la spécificité dépend des affinités électroniques particulières et mutuelles du sel et du substrat et ne peut généralement, à l'heure actuelle, être chiffrée.

Enfin, nous proposons d'interpréter les effets de sel linéaires ⁽²⁻¹⁰⁾ ou « normaux » de SALOMAA-WINSTEIN comme des cas particuliers de ces effets d'assistance.

Quelles sont les principales caractéristiques de ces effets linéaires ?

— Ils ont été interprétés pour les réactions de solvolysse, qui ont été les plus étudiées, comme étant dus à une ionisation « assistée » par le sel. Le mécanisme de cette ionisation demeure cependant assez vague. C'est ainsi que WINSTEIN propose le schéma



mettant en jeu la paire d'ions du sel, mais n'exclut pas non plus une intervention des ions libres ou des agrégats multiples ⁽³⁾.

— Ils sont en général plus importants dans les solvants de faible constante diélectrique.

— Ils sont plus spécifiques de l'un des ions du sel que de son contre-ion. Ainsi, les résultats de WINSTEIN ⁽³⁾ montrent une plus grande sensibilité de la réaction aux anions.

— Ils se rencontrent également dans d'autres réactions ^(6, 8, 9).

Comment notre point de vue sur les effets d'assistance peut-il s'accorder à ces faits ?

Pour les réactions de solvolysse unimoléculaire, nous considérons que l'effet d'assistance provient d'un mécanisme bimoléculaire direct entre l'anion et le substrat suivant le schéma :



(*) Ceci signifie évidemment que, dans le domaine expérimental, ces relations rendent bien mieux compte des résultats que la représentation logarithmique linéaire caractéristique de l'effet de milieu ⁽¹⁾.

La première étape est l'établissement d'un prééquilibre rapide mettant en jeu des interactions d'origine électrostatique de type ion-dipôle ou ion-dipôle induit. La deuxième étape est constituée par le transfert de charge entre l'anion et le substrat. Ce transfert peut être soit définitif, soit réversible (eq. 4) donnant dans le premier cas un produit de substitution contenant l'anion ($\text{R} - \text{A}$) et dans le second, le cation R^+ attaqué à son tour par le solvant.

Ce schéma peut être comparé à celui proposé par KLOPMAN ⁽³⁴⁾ dans sa théorie de la réactivité, pour décrire une réaction entre deux ions :



(a) : étape contrôlée par la charge.

(b) : étape contrôlée par l'« effet de frontière ».

Selon notre schéma, la constante de vitesse du mécanisme d'assistance

$$k_s = Kk'_i$$

est proportionnelle à K et doit donc être d'autant plus élevée que la constante diélectrique du solvant est plus faible ($K = f(1/D)$) ⁽¹⁹⁾.

En outre, d'après la relation (13), valable quelle que soit la molécularité de la réaction de base, le coefficient expérimental « b_{exp} » d'effet de sel défini par :

$$k_g = k_0(1 + b_{\text{exp}}[\text{sel}])$$

avec

$$b_{\text{exp.}} = b_0 + Q^k_{s,0} = b_0 + \frac{k_s}{k_0}$$

et

$$b_0 \text{ coefficient de l'effet } \text{ES}_M \text{ sur } k_0$$

dépend de b_0 et de k_s . Or, b_0 est caractéristique de l'ensemble (anion et cation) du sel ⁽¹⁾, alors que k_s dépend spécifiquement de l'ion catalyseur ; il s'ensuit que lorsque l'effet d'assistance est détectable, b_{exp} doit dépendre plus de l'ion catalyseur (ici, l'anion) que de son contre-ion.

D'autre part, selon cette relation (13), le coefficient b_{exp} d'effet de sel doit être d'autant plus élevé que la réactivité (k_0) du substrat est plus faible ^(3e, 30).

Cette interprétation peut être facilement généralisée à d'autres types de réaction telles que la substitution électrophile aromatique ⁽⁸⁾. Nous montrerons dans les articles suivants qu'elle peut être également valable pour la bromation des oléfines ⁽³⁰⁾.

Remarquons que le problème de la réactivité des différents types d'aggrégats ioniques (paires d'ions, ions triples, quadruples...) ne se pose probablement pas dans le domaine des faibles concentrations expérimentales (0-0,1 M) où l'effet linéaire a été vérifié. En effet, dans ce domaine, on peut penser que les ions sont totalement libres dans les solvants de forte constante diélectrique ou totalement sous forme de paire d'ions dans les solvants de faible constante diélectrique. Pour les solvants de constante diélec-

trique moyenne, on peut admettre que l'équilibre



est peu perturbé et qu'il existe des relations sensiblement linéaires entre les concentrations de sel analytique, d'ions libres et de paires d'ions⁽³⁰⁾. Pour de plus fortes concentrations et dans les solvants de constante diélectrique moyenne ou faible ($D \sim 30$), ce problème peut se poser et selon notre schéma, le pouvoir d'assistance de l'entité ionique doit être d'autant plus faible que l'aggrégat est d'un ordre plus élevé



Nous avons ainsi proposé une interprétation des effets de sel linéaires ou « normaux », qui n'exclut pas des explications plus particulières. C'est ainsi que, en dehors du modèle proposé par PERRIN et PRESSING⁽³⁵⁾, CORRIU et coll.⁽¹⁸⁾ admettent, à partir de leurs études sur la réaction d'addition de l'acide acétique au cyclohexène, que l'effet « normal » serait dû à l'augmentation de l'acidité du solvant provoquée par la solvation spécifique des cations en fortes concentrations (~ 2 M). Cette augmentation de l'acidité du solvant faciliterait la formation du carbocation et accélérerait ainsi la vitesse d'ionisation du substrat.

III. — Effet de sel global ($ES_M + ES_A$) sur une réaction complexe.

Quand la réaction de base, en l'absence de sel, est elle-même complexe, nous pouvons distinguer les deux cas suivants :

1° La complexité de la réaction est apparente (ordre partiel par exemple).

Cette complexité a donc été mise en évidence lors de l'étude préalable de la réaction de base, en l'absence de sel. Le mécanisme postulé peut alors être vérifié par l'étude des effets cinétiques de sel et l'application de nos relations semi-empiriques ES_M et ES_A à chacune des étapes postulées.

2° La complexité de la réaction est masquée par l'existence d'une constante de vitesse apparemment simple. Cette simplicité apparente correspond en fait à une constante composite pouvant avoir l'une des deux formes suivantes :

$$k_g = k_i k_j \quad (17)$$

$$k_g = \frac{k_i k_j}{k_{-i} + k_{-j}} \quad (17')$$

La première forme correspond à une réaction qui, sans être élémentaire, est simple. Un effet de milieu sur une telle constante se traduit par une fonction exponentielle simple

$$k_g = k_i k_j e^{(a_i + a_j) [sel]}$$

comme dans le cas d'une constante de vitesse élémentaire. Cette constante globale considérée comme

pseudo-élémentaire remplace la constante élémentaire (k_0) dans les relations cinétiques précédentes.

Nous pouvons ainsi distinguer un effet de milieu (ES_M) d'un effet d'assistance (ES_A) sur une réaction de base élémentaire ou simple.

La deuxième forme (17') par contre ne permet pas une telle distinction. En effet, l'application des seules relations d'effets de milieu (ES_M) à chacune des constantes k_i peut donner une relation polynomiale de la forme (2). Des études complémentaires portant sur l'influence d'autres paramètres (température, structure, produits de réaction...) sont alors nécessaires pour distinguer ces deux possibilités.

En résumé, il apparaît qu'un effet cinétique de sel qui ne peut s'exprimer que par une relation polynomiale et non exponentielle est dû au fait que la constante de vitesse mesurée est composite. Ceci implique l'une des deux possibilités suivantes :

1° Le sel modifie le mécanisme de base de la réaction, initialement simple, soit par des interactions de nature physique avec les réactifs ou le complexe de transition, soit par formation de liaison chimique, donnant dans ce dernier cas un autre produit de réaction.

2° La réaction étudiée est initialement complexe et son mécanisme de base comporte plusieurs étapes compétitives et déterminantes de la vitesse.

Dans la généralité des cas, on ne peut distinguer ces deux possibilités que par des études portant sur d'autres paramètres tels que la structure du substrat, la température ou les produits de réaction.

IV. — Effet global ($ES_M + ES_A$) des mélanges binaires de sel.

Il est fréquemment nécessaire d'étudier l'effet d'un mélange binaire de sel :

— soit pour contrôler un équilibre de dissociation intervenant dans le mécanisme réactionnel,

— soit pour étudier l'effet d'un sel sur une réaction entre ion et molécule neutre ou entre molécule neutre donnant naissance à des ions ou encore lorsque la réaction est suivie par une méthode électrochimique nécessitant la présence d'un sel support⁽³⁰⁾.

Nous traitons ici ce problème en commençant par celui de l'effet de milieu (ES_M) qui se manifeste le plus fréquemment.

IV.1. — Effets physiques de milieu (ES_M).

Nous avons montré dans le précédent article que dans le cas des réactions ion-molécule où la concentration de l'ion réactif ne peut être négligée devant celle du catalyseur et dans celui des réactions molécule-molécule en présence de deux sels, il n'existe aucune théorie tenant compte de la spécificité des effets cinétiques. Étudions donc ce problème en reprenant la procédure précédemment utilisée⁽¹⁾

qui consiste à rechercher et utiliser des expressions de coefficients d'activité des sels et des non-électrolytes vérifiées expérimentalement dans le domaine de concentration $D_e(0 - 1 \text{ M})$ et tenant ainsi compte de la taille réelle des solutés.

IV.1.a. — Coefficients d'activité des électrolytes.

Les mélanges d'électrolytes ont été très rarement étudiés et seulement dans l'eau; les travaux les plus connus et les plus complets sont ceux de GUGGENHEIM⁽²⁰⁾, HARNED^(19, 22) et ROBINSON^(21, 22).

En fait, d'après ROBINSON et STOKES⁽²¹⁾, la loi de HARNED peut être déduite de la théorie des « Interactions spécifiques » de GUGGENHEIM^(20, 22), bien qu'elle ait été vérifiée dans un domaine de concentration plus grand que prévu.

Par ailleurs l'équation de GUGGENHEIM a été vérifiée récemment par PRUE et REED⁽²³⁾, COVINGTON⁽²⁴⁾ et DOWNES⁽²⁵⁾.

Nous retiendrons donc cette équation :

$$\log y_{R,X} = -\alpha_{Z_R}|Z_X| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{2\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{X'} \beta_{R,X'} m_{X'} + \frac{2\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{R'} \beta_{R',X} m_{R'} \quad (18)$$

avec :

Z_i : nombre de charge de l'ion « i »,

α : coefficient de DEBYE et HÜCKEL,

I : force ionique.

m : molalité de la solution $\simeq \frac{c}{d} = \frac{\text{molarité}}{\text{densité}}$

ν_- : nombre de cations par molécule d'électrolyte.

à la place de celle de DESNOYERS et CONWAY⁽²⁶⁾, utilisée dans notre précédent article⁽¹⁾, qui n'a été ni vérifiée ni même prévue pour les mélanges de sels.

L'application de la relation (18) à un mélange de deux électrolytes uni-univalents RX et R'X' donne l'expression (19) qui montre parfaitement que les effets spécifiques sont additifs.

$$\log y_{R,X} = -\frac{\alpha I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + (2\beta_{R,X})C_{RX} + (\beta_{R',X} + \beta_{R,X'})C_{R',X'} \quad (19)$$

IV.1.b. — Coefficients d'activité des non-électrolytes.

GORDON et THORNE⁽²⁷⁾, s'appuyant sur la théorie de LONG et McDEVIT⁽²⁸⁾, ont vérifié que dans l'eau et pour un mélange de deux sels, la solubilité du naphtalène obéit à la relation

$$\log S = N_i (\log S^0 - K_i C_i) \quad (20)$$

avec :

S : solubilité,

C_i : molarité totale,

N_i : rapport du nombre de mole d'électrolyte « i » au nombre total de mole d'électrolyte, tel que $\sum_i N_i = 1$.

D'autre part, la relation de SETSCHENOW :

$$\log y/y_0 = \log S^0/S = KC \quad (21)$$

est vérifiée dans un domaine de concentration pouvant atteindre 2 M.^(28, 29)

Les équations (20) et (21) donnent :

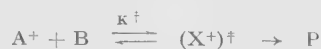
$$\log y/y_0 = K_1 C_1 + K_2 C_2 \quad (22)$$

Cette équation (22) met bien en évidence l'additivité des effets spécifiques sur les coefficients d'activité des non-électrolytes.

IV.1.c. — Relations cinétiques.

L'application des relations additives (19) et (22) à l'équation cinétique est immédiate.

Pour une réaction ion-molécule :



avec :

A^+ : ion provenant de la dissociation d'un composé AY

en présence d'un sel RZ, nous avons, en négligeant $C_{X^\ddagger}$ devant C_{AY} et C_{RZ}

$$\log k/k_0 = C_{AY}[\beta_{A,Y} - \beta_{X^\ddagger,Y} + K_{B,Z}] + C_{RZ}[K_{B,Z} + \beta_{A,Z} - \beta_{X^\ddagger,Z}] \quad (23)$$

Cette équation est également valable dans le cas où la concentration du réactif ionique est négligeable devant celles de deux sels catalyseurs.

De même, pour une réaction molécule-molécule en présence de deux sels 1 et 2, nous avons la relation additive

$$\log k/k_0 = C_1[K_{A,1} + K_{B,1} - K_{X^\ddagger,1}] + C_2[K_{A,2} + K_{B,2} - K_{X^\ddagger,2}] = b_1 C_1 + b_2 C_2 \quad (24)$$

Nous avons ainsi démontré que pour les effets cinétiques de milieu induits par deux sels, les contributions de ces derniers sont additives dans un domaine de concentration $D_e(0 - 1 \text{ M})$ aussi bien pour les réactions ion-molécule que molécule-molécule. Comme précédemment⁽¹⁾, nous admettrons que ces conclusions sont valables dans tous les solvants.

IV.2. Effets d'assistance (ES_A).

Nous nous plaçons évidemment dans l'hypothèse la plus générale où les deux sels donnent un effet d'assistance, i.e. provoquent deux voies réactionnelles supplémentaires. La généralisation de l'équation (13) en association avec (23) ou (24) donne, après développement limité des exponentielles d'effet ES_M au terme linéaire en concentration de sel.

$$k_g = k_0 \left[1 + C_1 \left(b_{0,1} + \frac{k_1}{k_0} \right) + C_2 \left(b_{0,2} + \frac{k_2}{k_0} \right) + C_1^2 \left(b_{1,1} \frac{k_1}{k_0} \right) + C_2^2 \left(b_{2,2} \frac{k_2}{k_0} \right) + C_1 C_2 (\dots) \right] \quad (25)$$

Cette équation montre que pour des solutions moyennement concentrées en sel l'additivité est

respectée et est comparable à celle admise par WINSTEIN (3a),

$$k = k_0(1 + b_1C_1 + b_2C_2) \quad (26)$$

dans le cas de l'acétolyse des halogénures de néophyl en présence d'un mélange de perchlorates de lithium et de diphenylguanidium.

Remarquons que l'équation empirique (26) de WINSTEIN dont les coefficients b_1 et b_2 ne sont pas explicités peut ne traduire que la simple possibilité d'une séparation de variable et non l'additivité.

Conclusion.

Nous avons montré dans ces deux articles que l'expression générale des effets cinétiques de sel

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} = \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M} + \Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$$

où

$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_M}$: Contribution de l'effet de milieu se traduisant par une variation des coefficients d'activité des réactifs.

$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES_A}$: Contribution de l'effet d'assistance ou « d'électrons frontières » tenant compte des transferts de charge entre ions et réactifs.

peut se traduire, pour les réactions élémentaires de type ion-molécule ou molécule-molécule, par la relation semi-empirique :

$$\Delta\Delta G^\ddagger_{ES} \propto \log(k/k_0) = \log(e^{b_0[sel]} + Q_{s,0}^k e^{b_s[sel]}[sel])$$

avec :

$$Q_{s,0}^k = \frac{k_s}{k_0}$$

Mise sous la forme :

$$k = k_0(1 + (b_0 + Q_{s,0}^k)[sel] + b_s Q_{s,0}^k [sel]^2 + \dots)$$

cette relation permet de rendre compte des effets de sel dits « normaux » de SALOMAA-WINSTEIN.

Une réaction complexe, contrôlée par un simple effet physique de milieu (ES_M), peut cependant donner une relation empirique de la même forme polynomiale.

De plus, nous avons également montré que les effets cinétiques de sel sont généralement spécifiques. En outre, pour les mélanges binaires de sel, les effets spécifiques ES_M et ES_A sont additifs et s'expriment par la relation

$$k = k_0 \left[1 + [sel]_1 \left(b_{0,1} + \frac{k_1}{k_0} \right) + [sel]_2 \left(b_{0,2} + \frac{k_2}{k_0} \right) + \dots \right]$$

qui rend d'ailleurs compte des résultats de WINSTEIN sur des réactions d'acétolyse (3a).

Nous nous proposons d'appliquer ces résultats à l'identification du mécanisme réactionnel de la bromation des composés éthyléniques dans les solvants hydroxylés (30).

Glossaire des symboles utilisés.

- α, β : paramètres de l'équation empirique de WINSTEIN,
- α : paramètre de DEBYE-HÜCKEL (équation 18),
- β_{RX} : paramètre d'interaction entre R et X (équation 18),
- b_i : coefficient d'effet ES_M sur k_i (équation 12),
- b_K : coefficient d'effet ES_M sur K (équations 15 et 16),
- $e^{b_i(SEL)}$: fonction d'effet ES_M sur la constante de vitesse k_i ,
- k, k_g : constante de vitesse, globale ou expérimentale,
- k_0 : constante de vitesse de la réaction de base, en l'absence de sel,
- k_s : constante de vitesse du mécanisme d'assistance,
- δ_k : paramètre: $K(k_2 - k_0)$,
- $Q_{s,0}^k$: $\frac{k_s}{k_0}$,
- EXCEL: excès de sel.
- TFCR: très faibles concentrations de réactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. Q. HUYNH et J. E. DUBOIS. — *J. Chim. phys.*, 1972, **69**, 1474.
- (2) P. SALOMAA. — *Ann. Acad. Turkuensis*, 1953, A 14.
- (3) a) A. H. FAIRBERG et S. WINSTEIN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 2763.
- b) *Ibid.*, 2780.
- c) S. WINSTEIN, B. APPEL, R. BAKER et A. DIAZ. — *Organic Reaction Mechanisms*, p. 109. Special Publication n° 19, *The Chemical Society*, Londres, 1965.
- d) S. WINSTEIN, E. C. FRIEDRICH et S. SMITH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 305.
- e) S. WINSTEIN, S. SMITH et D. DARWISH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5511.
- (4) R. E. PINCOCK. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 1274.
- (5) A. CECCON et I. PAPA. — *J. chem. Soc.*, (B), 1969, p. 703.
- (6) P. B. D. de la MARE, A. SINGH, E. A. JOHNSON, R. KOENIGSBERGER, J. S. LOMAS, V. SANCHEZ del Olmo et A. M. SAXTON. — *J. chem. Soc.*, (B), 1969, p. 717.
- (7) C. C. EVANS et S. SUGDEN. — *J. chem. Soc.*, 1949, p. 270.
- (8) E. BERLINER, J. E. KIM et M. LINK. — *J. org. Chem.*, 1968, **33**, 1160.
- (9) M. ROPARS et J. E. DUBOIS. — *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 2009.
- (10) E. LAURENT et J. M. RAZAFINTSALAMA. — *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 978.
- (11) R. P. BELL. — *The Proton in Chemistry*, p. 124, Methuen, 1959.
- (12) L. J. ANDREWS et R. M. KEEFER. — *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden Day, 1964.
- (13) R. FOSTER. — *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, 1969.
- (14) A. A. FROST et R. G. PEARSON. — *Kinetics and Mechanism*, J. Wiley, 1953.
- (15) O. T. BENFEY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD. — *J. chem. Soc.*, 1952, p. 2488.
- (16) F. SPIETH et A. R. OLSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 1412.
- (17) Z. G. SZABO. — *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 2, p. 1, C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier, 1969.
- (18) R. CORRIU, S. GUENZET et C. REYE. — *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 1107.
- (19) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3^e Ed. Reinhold, 1958.
- (20) E. A. GUGGENHEIM. — a) *Phil. Mag.*, 1935, **19**, 588; — b) In *Thermodynamique*, p. 338, Dunod, 1965.
- c) E. A. GUGGENHEIM et J. C. TURGEON. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 747.
- d) E. A. GUGGENHEIM et R. H. STOKES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 1646.
- (21) R. A. ROBINSON et R. H. STOKES. — *Electrolytic Solutions*, 1955, Butterworth.
- (22) H. S. HARNED et R. A. ROBINSON. — *The International*

Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topics 15, Vol. 2, Multicomponent Electrolyte Solutions, 1968, Pergamon.

- (23) J. E. PRUE et A. J. REED. — *J. chem. Soc.*, (A), 1966, p. 1812.
- (24) A. K. COVINGTON. — *J. chem. Soc.*, 1965, p. 4906.
- (25) C. J. DOWNES. — *J. phys. Chem.*, 1970, **74**, 2153.
- (26) J. E. DESNOYERS et B. E. CONWAY. — *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 2305.
- (27) J. E. GORDON et R. L. THORNE. — *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 4390.
- (28) F. A. LONG et W. F. McDEVIT. — *Chem. Rev.*, 1952, **51**, 119.
- (29) V. F. SERGEEVA. — *Rus. chem. Rev.*, 1965, p. 309.
- (30) J. E. DUBOIS, J. GUILLO et X. Q. HUYNH. — *J. Chim phys.*, 1972, **69**, 1497.
- (31) J. N. MURRELL et G. L. PRATT. — *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, 1680.
- (32) K. J. LAIDLER. — *Reaction Transition States*, Proceedings of the 21st Meeting of the Société de Chimie Physique, 1970, Gordon et Breach, Londres, sous presse.
- (33) L. P. HAMMETT. — *Physical Organic Chemistry*, p. 140, 2^e Ed., 1970, Mc Graw-Hill.
- (34) G. KLOPMAN. — *J. amer. chem. Soc.*, 1968, **90**, 223.
- (35) C. L. PERRIN et J. PRESSING. — *J. amer. chem. Soc.*, 1971, **93**, 5705.
- (36) E. S. AMIS. — *Kinetics of Chemical change in solution*, 1949, Mc Millan.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 4^e trimestre 1972. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

N° 213. — EFFETS CINÉTIQUES DE SEL.

III. — Bromation du cyclohexène dans le méthanol en présence de divers sels 1-1 valents (*) (**),

par Jacques-Émile DUBOIS (***), Jean GUILLO et Xuan Quang HUYNH.

(Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII,
associé au CNRS, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75, Paris, 5^e.)

(Manuscrit reçu le 27.4.72.)

SOMMAIRE

La constante de vitesse de bromation du cyclohexène (en condition TFCR) dans le méthanol, en présence du mélange NaBr — NaClO₄ (en condition EXSEL), obéit à la relation empirique :

$$k_g = k_0 \frac{(1,14 + 2,93 [\text{ClO}_4^-] + 4,36 [\text{ClO}_4^-]^2 + (7,28 + 7,54 [\text{ClO}_4^-])[\text{Br}^-])}{1 + K[\text{Br}^-]}$$

Cette relation rend compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux avec un coefficient de variation de 3,36 % et demeure valable dans l'hypothèse d'une dissociation incomplète des sels.

Cette expression empirique de k_g est interprétée par une combinaison d'effets de milieu ES_M et d'assistance ES_A des ions Br⁻ et ClO₄⁻ sur un mécanisme de base simple de type Ad_EC1 : ionisation lente d'un complexe de transfert de charge évolutif (CTCE) entre le brome et l'oléfine.

Cette hypothèse d'une assistance des anions est confirmée par les effets cinétiques des ions NO₃⁻ et C₆H₅SO₃⁻.

SUMMARY

The overall rate constant for cyclohexene bromination (TFCR condition) in « NaBr — NaClO₄ » methanolic mixture (EXSEL condition) is expressed by the empirical relation :

$$k_g = k_0 \frac{(1,14 + 2,93 [\text{ClO}_4^-] + 4,36 [\text{ClO}_4^-]^2 + (7,28 + 7,54 [\text{ClO}_4^-])[\text{Br}^-])}{1 + K[\text{Br}^-]}$$

This relation accounts for our whole set of experimental data with a variation coefficient of 3.36 %. It also holds in the hypothesis of incomplete dissociation of the salts.

This empirical expression is interpreted in terms of a combination of medium (ES_M) and assistance (ES_A) effects by both Br⁻ and ClO₄⁻ ions acting upon a simple basic mechanism of the Ad_EC1 type : slow ionisation of an evolutive CTC between bromine and olefin.

Such an anion assistance hypothesis is confirmed by the kinetic effects of NO₃⁻ and C₆H₅SO₃⁻ ions.

A titre d'application et d'illustration des relations d'effets de milieu induit ES_M et d'assistance ES_A

(*) Cet article constitue également le numéro 34 de la série : Réactivité des composés éthyléniques : Réaction de bromation (2).

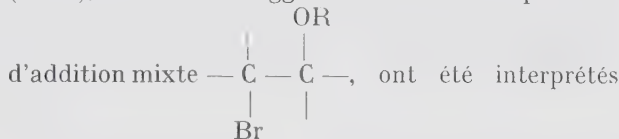
(**) Article tiré de la Thèse de Doctorat ès Sciences de X. Q. HUYNH, Université de Paris VII, 1971 (N° CNRS AO 5884).

(***) A qui doivent être demandés les tirés à part.

établies dans les deux précédents articles (1), nous étudions ici les effets cinétiques de sel sur la bromation du cyclohexène dans le méthanol à 25 °C.

Le problème des effets de sel sur la réaction de bromation et en particulier celui de la réactivité de Br₃⁻ provenant de la complexation entre Br₂ et Br⁻, est étroitement lié à l'identification du mécanisme réactionnel qui n'est pas encore faite de manière satisfaisante.

Ainsi, les effets cinétiques des ions Br⁻, libérés en cours de réaction dans les solvants hydroxylés (ROH), comme le suggère l'existence de produits



différemment suivant les auteurs et la réactivité des composés éthyléniques étudiés :

- catalyse des ions Br⁻ (3, 8, 9),
- réactivité électrophile de Br₃⁻ (3, 4, 6, 7),
- réactivité nucléophile de Br₃⁻ (3, 9).

Par ailleurs, des sels autres que les halogénures alcalins n'ont été généralement utilisés que pour maintenir la force ionique constante en cours de réaction (4, 6, 7). Ces effets de sel n'ont donc été que sommairement étudiés.

La présente étude cinétique d'effet de sel correspond aux conditions particulières suivantes :

— TFCR (très faibles concentrations de réactifs) qui limite la cinétique formelle aux réactions du second ordre :

$$-\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[0][\text{Br}_2]$$

— EXSEL (excès de sel) qui permet l'application de nos précédentes relations d'effets cinétiques de sel (1) :

— effet de milieu induit ES_M,

$$\log (k/k_0) = b[\text{sel}],$$

— effet d'assistance ES_A,

$$k = k_0 \left(1 + \frac{k_{\text{sel}}}{k_0} [\text{sel}] \right)$$

Dans ces conditions, l'étude des résultats expérimentaux est menée en trois temps :

- évaluation des effets cinétiques secondaires dus aux équilibres de formation de Br_3^- ,



et de dissociation des sels NaBr et NaClO_4 .

— détermination de l'équation empirique d'effet cinétique global (primaire + secondaire) du mélange $\text{NaBr} - \text{NaClO}_4$.

— formulation d'hypothèses de mécanisme à partir de l'analyse de cette équation empirique par la distinction des effets de milieu ES_M et d'assistance ES_A .

Cette étude est complétée par un traitement analogue des effets cinétiques expérimentaux de LiBr , LiClO_4 , NaNO_3 et $\text{LiSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$.

Résultats expérimentaux.

Toutes nos mesures ont été effectuées à 25 °C dans le méthanol par la méthode du concentrostat coulométrique (11). Cette technique électrochimique nécessitant la présence d'ions Br^- en solution, l'étude des effets d'un autre sel « X » ne peut être faite qu'au moyen du mélange binaire « $\text{Br}^- + \text{X}$ ».

TABLEAU I

Effets cinétiques de NaBr et LiBr .

(Conc.) (a) ...	0,005	0,010	0,025	0,040	0,050
NaBr	5 490	4 240	2 420	1 795	1 630
LiBr					1 495
(Conc.) (a) ...	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40
NaBr	1 075	877	790	698	629
LiBr	1 010	827	743		

(a): concentration en mole/l.

Les constantes de vitesse sont exprimées en $\text{l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

TABLEAU II

Effets cinétiques du mélange « $\text{NaBr} + \text{NaClO}_4$ ».

$\text{NaBr} \downarrow$	$\text{NaClO}_4 \rightarrow$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,60
0,05		1 912 (*)	2 110 (*)	2 400 (*)	2 705 (*)	3 365 (*)	4 180 (*)	5 730 (*)
0,10		1 160	1 400	1 435	1 524	1 970	2 345	3 485
0,15		1 020	1 060	1 100	1 280	1 575	1 720	2 360
0,20		877	900	1 025	1 075	1 340	1 525	1 990
0,30		745	797	822	890	1 095	1 260	1 630
0,40		668	718	760	803	937	1 130	1 420

(*) J. GUILLO, Thèse 3^e Cycle, Paris, 1963.

Les constantes de vitesse sont exprimées en $\text{l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Toutes les constantes de vitesse sont d'ordre deux, ordre un par rapport au brome et au cyclohexène respectivement; ces constantes sont exprimées en $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Les résultats du tableau I et de la figure 1 illustrent le caractère général de la spécificité des effets cinétiques de sel et nous ont incités à ne pas opérer à « force ionique constante » (1). Ces résultats font également apparaître que la réaction est plus sensible à la nature des anions qu'à celle des cations.

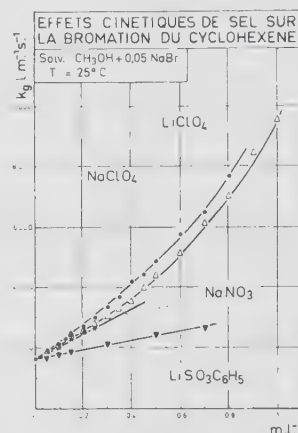


Fig. 1. — Diversité et spécificité des effets cinétiques de sel sur la bromation du cyclohexène dans le méthanol en présence de 0,05 NaBr .

I. — Évaluation des effets cinétiques secondaires du mélange $\text{NaBr} - \text{NaClO}_4$.

Les effets cinétiques observés ne peuvent être que composites, effets primaire et secondaire, du fait de l'existence de l'équilibre [1] et de la valeur moyenne de la constante diélectrique du méthanol ($D = 32,6$ à 25 °C) qui implique une dissociation incomplète des sels entraînant un effet de masse.

Les effets primaires étant seuls en relation directe avec le mécanisme réactionnel, nous évaluons, dans ce qui suit, la perturbation causée par ces effets secondaires.

I.1. — *Dépendance des concentrations de $[\text{Br}_2]$ envers les effets de milieu. Valeur du rapport Q^γ .*

L'expression de la constante thermodynamique de l'équilibre [1],

$$K = \frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]} Q^\gamma \quad [2]$$

avec

$$Q^\gamma = \frac{y_{\text{Br}_3^-}}{y_{\text{Br}_2} \cdot y_{\text{Br}^-}} : \text{rapport des coefficients d'activité,} \quad [3]$$

et la relation

$$[\text{Br}_2]_a = [\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] \quad [4]$$

donnent :

$$[\text{Br}_2] = \frac{[\text{Br}_2]_a Q^\gamma}{Q^\gamma + K[\text{Br}^-]} \quad [5]$$

$$[\text{Br}_3^-] = \frac{[\text{Br}_2]_a K[\text{Br}^-]}{Q^\gamma + K[\text{Br}^-]} \quad [6]$$

Suivant ces expressions, l'effet de milieu sur K et les concentrations de réactif se traduit par :

$$\log Q^\gamma = \log y_{\text{Br}_3^-} - \log y_{\text{Br}_2} - \log y_{\text{Br}^-} \quad [7]$$

Compte tenu de la condition TFCR, ces coefficients d'activité ne sont fonction que des concentrations de NaBr et NaClO_4 . Pour des concentrations de sel inférieures à 1 M, l'additivité des effets spécifiques de milieu induits ES_M , précédemment démontrée à partir des relations de GUGGENHEIM (¹, ¹⁹), LONG et McDEVIT (¹, ²⁰) et GORDON et THORNE (¹, ²¹), nous permet alors d'écrire :

$$\log Q^\gamma = \beta_1 C_{\text{NaBr}} + \beta_2 C_{\text{NaClO}_4} \quad [8]$$

ou

$$Q^\gamma = (e^{\beta_1 C_1}) \cdot (e^{\beta_2 C_2}) = q^{\gamma}_{\text{NaBr}} \cdot q^{\gamma}_{\text{NaClO}_4} \quad [9]$$

Ces coefficients sont, d'après les résultats de GUGGENHEIM (¹⁹), LONG et McDEVIT (²⁰) et SERGEEVA (²²), au maximum de l'ordre de 0,2. L'équation [9] peut donc être mise sous la forme :

$$Q^\gamma = (1 + \beta_1 C_1)(1 + \beta_2 C_2) \quad [10]$$

L'approximation [10] paraît raisonnable au vu

des résultats sur la constante K de formation de l'ion Br_3^- (tableau III).

En effet, à une force ionique aussi faible que $0,5 \cdot 10^{-4}$, la valeur de K peut être considérée comme celle d'une constante thermodynamique; par ailleurs, on retrouve la même valeur pour la constante apparente, en présence de $0,18 \text{ NaClO}_4$, ce qui entraîne

$$Q^\gamma \simeq 1$$

entre 0 et $0,2 \text{ NaClO}_4$.

En admettant une erreur expérimentale de 5 % sur la valeur de K à 0,2 M et par application de l'équation [8], on peut calculer

$$\beta_{\text{NaClO}_4} = 0,25 \text{ dans le méthanol.}$$

Quant à l'effet du NaBr, les résultats de JONES et BAECKSTROM (¹⁵) montrent que, entre 0 et 1 M dans l'eau, la variation de la constante apparente est inférieure à 13 %, soit :

$$\beta_{\text{NaBr}} \leq 0,12$$

et nous pouvons estimer que ce coefficient est du même ordre de grandeur dans le méthanol.

Ces faibles valeurs de β nous permettent ainsi de considérer que, dans notre domaine expérimental de concentration, l'approximation [10] est suffisante pour rendre compte de l'effet de milieu induit par NaBr et NaClO_4 sur K et les concentrations de Br_2 et de Br_3^- .

I.2. — *Effets de masse : Variation des concentrations d'ions libres $[\text{Br}^-]$ et $[\text{ClO}_4^-]$ en fonction des quantités analytiques de sel.*

La dissociation incomplète de nombreux sels dans le méthanol est bien connue (¹⁷, ¹⁸, ²³). Ainsi, pour le NaBr dans le méthanol à 30 °C, FUOSS (²³) a proposé la valeur suivante de la constante d'association :

$$K_A(\text{NaBr}) = \frac{1}{K_D} = 10$$

PISTOIA, POLCARO et SCHIAVO (²⁴) ont vérifié, à partir de mesures de conductibilité du NaClO_4 dans les mélanges méthanol-dioxane à 25 °C couvrant

TABLEAU III

Effets de sel sur la constante de formation de Br_3^- .

Auteurs	K	$[\text{Br}^-]$	Force ionique
DUBOIS et HERZOG (¹²)	177 ± 8	$5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$	0,2 (a)
LORMEAU et MANNEBACH (¹³)	189 ± 9	$0,5 \cdot 10^{-4}$ à $14 \cdot 10^{-4}$	variable

(a) Force ionique maintenue constante par NaClO_4 .

un domaine de constante diélectrique D_e (13,16-28,6) (*) la relation :

$$\log K_D = f(1/D) = a + \frac{b}{D}$$

Nous avons extrapolé à $D = 32,6$, valeur correspondant au méthanol pur, pour avoir une estimation de K_D ,

$$K_D(\text{NaClO}_4) = 0,15$$

Cette extrapolation est justifiée puisque PISTOIA *et al.* (24) supposent une solvation préférentielle par le méthanol au moyen de liaison hydrogène, d'où uniformité du mécanisme d'interaction ion-méthanol dans tout le domaine étudié.

Ces valeurs de K_D nous permettent de traiter le système des trois équilibres [1], [11] et [12] :



Pour des conditions expérimentales TFCR et EXSEL, ce système de trois équilibres peut être réduit aux deux équilibres [11] et [12]. En effet, le traitement de ce système réduit montre que la concentration d'ions Br^- libres est toujours supérieure à 10^{-2} M. alors que celle de brome analytique est toujours inférieure à 10^{-5} M. L'influence de l'équilibre [1] de formation de Br_3^- sur les deux autres équilibres est donc négligeable. La résolution analytique du système d'équations correspondant à ces équilibres [11] et [12] donnerait des solutions formelles trop complexes pour être utilisables; nous avons préféré résoudre numériquement le problème sur ordinateur. Les concentrations calculées (**) d'ions $[\text{Br}^-]$ et $[\text{ClO}_4^-]$ libres sont données dans la figure 2 et permettent notamment le calcul

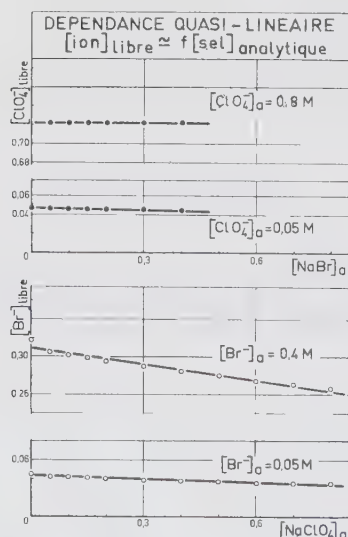


Fig. 2. — Effets de masses dus à la dissociation incomplète des sels NaBr et NaClO_4 ; dépendance quasi-linéaire des différents concentrations d'ions libres.

(*) Pour les symboles, voir le glossaire dans la partie expérimentale.

(**) Les détails du calcul sont donnés dans la partie expérimentale.

des concentrations de réactif $[\text{Br}_2]$ (eq. 5) qui entrent dans les équations théoriques de vitesse.

Les résultats de la figure 2 mettent en évidence une dépendance quasi-linéaire entre les concentrations d'ions libres et les quantités analytiques de sel; ceci entraîne que les équations expérimentales $k = f[\text{sel}]$ seront identiques, que l'on tienne compte ou non des concentrations d'ions libres.

En d'autres termes, la dissociation incomplète des sels n'a pas, dans notre cas particulier, d'influence détectable sur le mécanisme réactionnel. Par la suite, nous ferons donc abstraction de cette dissociation incomplète aussi bien dans la détermination de l'équation empirique $k = f[\text{sel}]$ que dans les hypothèses de mécanisme.

Notons que la dépendance quasi-linéaire constatée découle,

- d'une part, de la valeur relativement élevée des constantes de dissociation des sels NaBr et NaClO_4 ,

- d'autre part, des conditions d'étude TFCR et EXSEL, et démontre ainsi tout l'intérêt de travailler dans de telles conditions.

II. — Effet cinétique global (primaire + secondaire) du mélange NaBr — NaClO_4 . Équation empirique.

Nous déterminons la relation empirique

$$k = f[\text{sel}]$$

rendant compte de l'ensemble des 55 valeurs expérimentales d'effet cinétique global (tableaux I, II et fig. 1) du mélange NaBr — NaClO_4 .

Ces résultats expérimentaux présentent deux tendances de variation :

— pour des concentrations croissantes de NaClO_4 , k_g augmente,

— pour des concentrations croissantes de NaBr, k_g diminue.

Pour simplifier le traitement mathématique des données, nous devons trouver une autre variable, liée à k_g , ayant les dimensions d'une constante de vitesse et variant dans le même sens en fonction des concentrations de NaBr et de NaClO_4 . Nous savons que cette différence d'action de NaBr et de NaClO_4 provient de la prépondérance de l'effet de sel secondaire (27a) causé par Br^- à travers l'équilibre [1] de formation de Br_3^- .

Par ailleurs, les données de la littérature (2-9) correspondant aux conditions TFCR et EXSEL suggèrent l'existence de deux termes dans l'équation de vitesse de bromation des oléfines dans les solvants hydroxylés, de la forme :

$$v = k_0[01][\text{Br}_2] = k_0[01][\text{Br}_2] + F[\text{sel}] \cdot [01][\text{Br}_2] \quad [13]$$

où $F[\text{sel}]$ est une fonction indéterminée qui fait précisément l'objet de cette étude.

La constante expérimentale de vitesse s'écrit

alors, compte tenu de l'effet secondaire de Br^- (ég. 3 et 5) et abstraction faite à ce stade de l'effet de milieu ES_M sur k_0 :

$$k_g = \frac{k_0 Q^\gamma}{Q^\gamma + K[\text{Br}^-]} + \frac{F[\text{sel}] \cdot Q^\gamma}{Q^\gamma + K[\text{Br}^-]} \quad [14]$$

Dans nos conditions expérimentales ($[\text{sel}] < 1 \text{ M}$), nous pouvons poser:

$$Q^\gamma + K[\text{Br}^-] \simeq 1 + K[\text{Br}^-] \quad [15]$$

Compte tenu de la relation [10] et des valeurs limites de β_{NaBr} et de β_{NaClO_4} précédemment déterminées, cette approximation [15] est valable à moins de 2 % près dans le cas le plus défavorable

$$([\text{NaBr}] = 0,05 \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{NaClO}_4] = 0,6 \text{ M}).$$

Les équations [14] et [15] permettent alors de faire le changement de variable:

$$\mathcal{Y} = k_g(1 + K[\text{Br}^-]) \quad [16]$$

et

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Y}/\mathcal{Y}_0 \quad [17]$$

avec

$\mathcal{Y}_0 = k_0 = k_{\text{Br}_2}$: constante de vitesse d'addition du brome moléculaire, en l'absence de sel.

Notons que cette variable $\mathcal{Y}$ possède les dimensions d'une constante de vitesse et qu'elle a été utilisée par d'autres auteurs (⁵, ⁷) dans des domaines de concentration plus restreints.

Nous recherchons donc, dans ce qui suit, l'équation empirique $\mathcal{Z} = f[\text{sel}]$. La détermination de cette équation passe par la mise des résultats expérimentaux sous forme de la nouvelle variable $\mathcal{Z} = \mathcal{Y}/\mathcal{Y}_0$ i.e., la détermination préalable de $\mathcal{Y}_0$.

L'analyse statistique (tableaux IV et V) des résultats du tableau I permet de retenir, pour l'effet du seul NaBr, l'équation:

$$\mathcal{Y} = k_g(1 + K[\text{Br}^-]) = \mathcal{Y}_0 + \beta[\text{Br}^-] \quad [18]$$

et $\mathcal{Y}_0 = 11\,000 \text{ l.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Les variations de $\mathcal{Z}$ calculées à partir de cette valeur de $\mathcal{Y}_0$ et illustrées sur la figure 3, représentent un réseau de droites d'équations

$$\mathcal{Z}_{(x_1, x_2)} = A_{x_2} + B_{x_2} \cdot x_1 \quad [19]$$

avec

$$x_1 = [\text{Br}^-]$$

$$x_2 = [\text{ClO}_4^-] \quad [20]$$

Les paramètres d'action A_{x_2} et B_{x_2} sont donnés dans le tableau VI. Afin de déterminer avec le

TABLEAU IV

Paramètres des équations empiriques de l'effet cinétique du NaBr.

Équations	$\mathcal{Y}_0 \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^{-4}$	$\gamma \cdot 10^{-4}$	c.c. (a)	Ψ (b)	C.R. (c)
$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \beta[\text{Br}^-] \dots\dots\dots$	1,098	8,75		0,998 8	0,053 5	$2,875 \cdot 10^6$
$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \beta[\text{Br}^-] + \gamma[\text{Br}^-]^2 \dots\dots\dots$	1,056	9,75	— 2,57	0,999 ₄	0,041 3	$1,498 \cdot 10^6$

a: coefficient de corrélation, doit être le plus près possible de 1.

b: Ψ : paramètre de O. Exner, doit être le plus petit possible (³²).

c: Somme des carrés des résidus.

TABLEAU V

Analyse de variance des équations empiriques de l'effet cinétique du NaBr.

Équations	Nombre de paramètres	D.L. (a)	C.R.	C.M. (b)
$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \beta[\text{Br}^-] \dots\dots\dots$	2	8	$2,875 \cdot 10^6$	
$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_0 + \beta[\text{Br}^-] + \gamma[\text{Br}^-]^2 \dots\dots\dots$	3	7	$1,498 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^5$

$$(F_{1,7})_{\text{théor.}}^{50/0} = 5,59 \text{ }^{(28)} \quad (F_{1,7})_{\text{calc.}} = \frac{1,377}{0,214} = 6,45$$

a: degré de liberté, i.e. nombre de points moins nombre de paramètres.

b: résidu moyen par degré de liberté: $\frac{\text{C.R.}}{\text{D.L.}}$.

TABLEAU VI

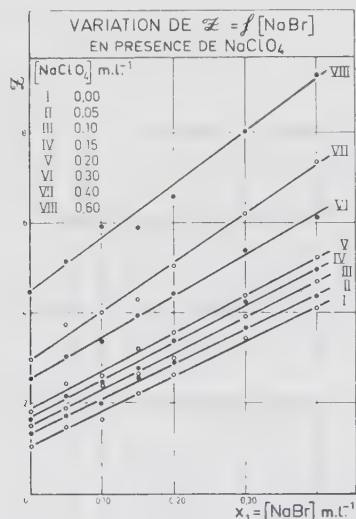
Variations des paramètres d'action A_{v_2} et B_{v_2} en fonction de la concentration de NaClO_4 ($= x_2$).

x_2	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,60
A_{v_2}	1,32	1,49	1,65	1,92	2,55	2,95	4,45
B_{v_2}	7,72	7,96	8,39	8,25	9,18	10,8	11,8
CC	0,997 ₆	0,997 ₇	0,996	0,996 ₈	0,997 ₇	0,992 ₂	0,988 ₆
$\Psi \cdot 10^{-2}$	8,41	8,23	10,14	9,75	8,23	15,2	18,4
CR $\cdot 10^{-2}$	2,40	2,46	4,13	3,70	3,24	15,57	27,45

TABLEAU VII

Paramètres et précision des équations empiriques d'effets cinétiques du mélange $\text{NaBr} - \text{NaClO}_4$.

Termes en :		x_2	x_2^2	x_1	$x_1 x_2$	$x_2 x_2^2$	C.C.	C.R.
1								
$\tilde{z}_1$	0,910	5,58	—	7,38	7,27	—	0,994	1,966
$\tilde{z}_2$	1,11	3,35	3,68	7,47	5,24	3,82	0,997	0,778
$\tilde{z}_3$	0,910	5,58	—	8,20	— 3,0	17,4	0,997	1,063
$\tilde{z}_4$	1,14	2,93	4,36	7,28	7,54	—	0,997	0,793

Fig. 3. — Tendances de variation de la population des variables de comportement $\tilde{z}_{(v_1, v_2)} = \frac{k_y(1 + K[\text{Br}^-])}{k_0}$ en fonction des concentrations de NaBr et NaClO_4 .maximum de précision la forme des relations A/V_a ⁽¹⁰⁾,

$$A_{v_2} = f(x_2) \quad \text{et} \quad B_{v_2} = f'(x_2)$$

nous avons testé les polynômes du premier et second degré pour chacun de ces deux paramètres reportés dans l'équation [19]. Les quatre possibilités sont :

$$\tilde{z}_1 = 1 + a_1 x_2 + c_1 x_1 + d_1 x_1 x_2$$

$$\tilde{z}_2 = 1 + a_2 x_2 + b_2 x_2^2 + c_2 x_1 + d_2 x_1 x_2 + e_2 x_1 x_2^2$$

$$\tilde{z}_3 = 1 + a_3 x_2 + c_3 x_1 + d_3 x_1 x_2 + e_3 x_1 x_2^2$$

$$\tilde{z}_4 = 1 + a_4 x_2 + b_4 x_2^2 + c_4 x_1 + d_4 x_1 x_2$$

Les résultats du traitement de ces régressions sont donnés dans le tableau VII. Le seul examen de la dernière colonne de ce tableau suffit pour retenir l'équation $\tilde{z}_4$ comme la meilleure puisqu'elle donne les écarts les plus faibles, compte tenu du nombre de paramètres utilisés. C'est effectivement ce qui confirme l'analyse de variance.

Du point de vue statistique, l'équation $\tilde{z}_4$ est donc la meilleure. Du point de vue physique, nous verrons par la suite que l'interprétation théorique de l'équation $\tilde{z}_2$ qui est aussi statistiquement satisfaisante, se traduit par un mécanisme réactionnel identique à celui traduit par $\tilde{z}_4$.

Nous retenons donc l'équation empirique $\tilde{z}_4$ qui s'explique de la façon suivante :

$$\tilde{z}_{(x_1, x_2)} = (1,14 + 2,93 x_2 + 4,36 x_2^2) + (7,28 + 7,54 x_2) x_1 \quad [21]$$

et

$$k = \frac{k_0 (1,14 + 2,93[\text{ClO}_4^-] + 4,36[\text{ClO}_4^-]^2 + (7,28 + 7,54[\text{ClO}_4^-])[\text{Br}^-])}{1 + K[\text{Br}^-]} \quad [22]$$

Cette équation rend compte des résultats expérimentaux avec un écart type

$$\sigma = \sqrt{\frac{\text{C.R.}}{\text{D.L.}}} = \sqrt{0,0144} = 0,126$$

et un coefficient de variation ⁽²⁸⁾ :

$$\text{C.V.} = \frac{100\sigma}{\tilde{z}_{(x_1, x_2)}} = \frac{12,6}{3,76} = 3,36 \%$$

III. — Effet cinétique global (primaire + secondaire) du mélange NaBr — NaClO₄. Hypothèses de mécanisme réactionnel.

La forme et la valeur numérique des coefficients de l'équation empirique [21] suggèrent, indépendamment des effets secondaires évalués précédemment, une combinaison d'effets ES_M et ES_A ⁽¹⁾. Dans ce qui suit, nous examinons différentes hypothèses de mécanisme compatibles avec la relation expérimentale.

III.1. — Mécanisme d'addition en présence de NaBr.

D'après l'équation empirique [21] et pour une concentration nulle de NaClO₄(x₂), l'effet de NaBr (x₁) se traduit par un polynôme du premier degré. La valeur du coefficient de x₁ et la valeur maximale de x₁ (= 0,4 M.) indiquent qu'il ne peut s'agir d'un développement d'exponentielle limité au premier degré.

D'après notre étude d'effets ES_M et ES_A ⁽¹⁾, une telle relation polynomiale implique les deux possibilités suivantes :

1° Le mécanisme de base de la réaction, en l'absence de sel, est simple. NaBr introduit un mécanisme supplémentaire dit « assisté ».

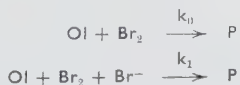
2° Le mécanisme de base est complexe et se traduit par une constante de vitesse composite, de la forme :

$$k_0 = k_{\text{Br}_2} = \frac{k_i k_j}{k_{-i} + k_{-j}}$$

Nous choisissons *a priori* de baser la discussion sur la première hypothèse. D'un point de vue physique, cette hypothèse d'un effet d'assistance peut traduire soit, ainsi que l'ont admis de nombreux auteurs ⁽⁴⁻⁷⁾, la réactivité de l'ion Br₃⁻ vis-à-vis de l'oléfine, soit une participation ⁽¹⁾ dont la nature reste à préciser, de l'ion Br⁻.

Pour la clarté de la présente discussion, nous raisonnerons uniquement sur cette dernière possibilité, sans que cela constitue à ce stade un choix défini du mécanisme d'assistance.

Le schéma de la réaction serait donc :



En présence d'un excès d'ions Br⁻, l'équation cinétique théorique correspondante s'écrit, d'après les relations [5, 9, 17, 18].

$$\mathcal{Z}_{(x_1)} = q_{x_1}^y (1 + Q_{1,0}^k x_1) \quad [23]$$

avec

$$Q_{1,0}^k = k_1/k_0$$

Compte tenu de l'effet physique de milieu ES_M qui se traduit par l'association d'une fonction exponentielle en concentration de sel à chaque constante de vitesse, la relation [23] devient :

$$\tilde{\mathcal{Z}}_{(x_1)} = q_{x_1}^y (e^{a_0 x_1} + Q_{1,0}^k x_1 e^{a_1 x_1}) \quad [24]$$

avec

$e^{a_0 x_1}$ = fonction d'effet de milieu ES_M associée à k_i

$q_{x_1}^y$ = fonction d'effet de milieu ES_M associée à K

Les effets de milieu étant généralement faibles pour les sels minéraux simples, nous admettons que les fonctions ES_M peuvent être développées au premier degré; nous admettons également que les coefficients « a_i » sont positifs. L'équation [24] devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{(x_1)} &= (1 + \beta_1 x_1) [1 + a_0 x_1 + Q_{1,0}^k x_1 (1 + a_1 x_1)] \\ &= 1 + x_1 (a_0 + \beta_1 + Q_{1,0}^k) + x_1^2 (Q_{1,0}^k (a_1 + \beta_1) + a_0 \beta_1) \quad [25] \end{aligned}$$

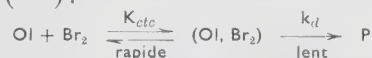
Pour que cette équation [25] corresponde à l'équation empirique [21], il faut que le terme en x₁² soit négligeable devant la somme des deux autres dans tout le domaine de concentration. Nous admettons que cette condition est remplie, c'est-à-dire que les coefficients a₁ et β₁ sont négligeables.

Dans cette hypothèse, l'expression théorique de la constante de vitesse de bromation du cyclohexène, en présence d'un excès d'ions Br⁻, s'écrit, d'après [25] :

$$k_g = \frac{k_0 a_0 [\text{Br}^-] + k_1 [\text{Br}^-]}{1 + K [\text{Br}^-]} \quad [26]$$

Cette relation suppose que l'effet de milieu provoqué par NaBr sur les constantes K et k₁ peut être négligé.

Par ailleurs, la constante de vitesse k₀ de la réaction de base peut être exprimée suivant le mécanisme Ad_EC1 précédemment proposé par DUBOIS et GARNIER ^(27-b) :



Suivant un tel schéma, la réaction de base, sans être élémentaire, est simple et la constante de vitesse,

$$k_0 = K_{ctc} k_{cl}$$

peut être considérée comme une constante pseudo-élémentaire ⁽¹⁾.

Enfin, cette expression (26) de la constante de vitesse globale est de la même forme que celles précédemment proposées par divers auteurs ⁽⁴⁻⁸⁾.

III.2. — Mécanisme d'addition en présence du mélange NaBr — NaClO₄.

Les mesures cinétiques par le concentré stat coulométrique ⁽¹¹⁾ nécessitant la présence d'ions Br⁻, l'étude des effets du NaClO₄ ne peut se faire qu'au moyen du mélange NaBr — NaClO₄. Dans ces conditions, la valeur numérique des coefficients de l'équation empirique générale [21] ne permet pas de trancher simplement entre les deux possibilités d'action du NaClO₄ : ES_M ou ES_A.

Nous étudions donc dans la suite les deux termes de cette alternative, l'effet de NaBr étant celui précédemment retenu.

1) Effet ES_M du NaClO₄ + Effet ES_A du NaBr.

Dans cette hypothèse, le schéma réactionnel est celui retenu pour l'effet du seul NaBr. A partir de

la relation [23], l'équation théorique s'écrit :

$$\tilde{\mathcal{Z}}_{(x_1, x_2)} = q^y_{v_2} (e^{a_0' w_1} e^{a_0' w_2} + Q^k_{1,0} x_1 e^{a_1' w_2}) \quad [27]$$

Pour x_1 constant, cette expression peut être mise sous la forme

$$L = \text{Ln } \tilde{\mathcal{Z}} = A_1 e^{a_1' w_2} + A_2 e^{a_2' w_2} \quad [28]$$

En admettant comme précédemment que les coefficients « a_i » sont positifs, L est l'équation d'une courbe croissante à concavité dirigée vers le haut.

Par contraste, la figure 4 met clairement en évidence le désaccord entre nos résultats expérimentaux (*) et cette hypothèse d'un simple effet ES_M du NaClO_4 .

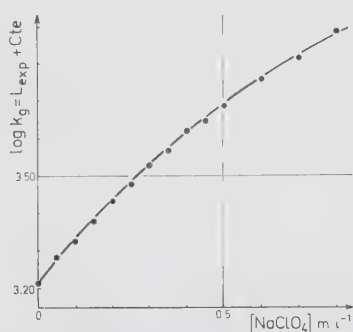
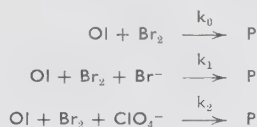


Fig. 4. — Variation expérimentale de la fonction $L = \text{Ln } \tilde{\mathcal{Z}} = f(\text{NaClO}_4)$. La concavité dirigée vers le bas infirme l'hypothèse d'un simple effet ES_M du NaClO_4 .

Nous envisageons donc maintenant la possibilité d'un effet ES_A du NaClO_4 .

2) Effet ES_A de NaClO_4 et de NaBr

Dans cette hypothèse, le schéma réactionnel suivant,



se traduit par l'équation cinétique théorique

$$\tilde{\mathcal{Z}}_{(x_1, x_2)} = q^y_{v_2} (e^{a_0' w_1} e^{a_0' w_2} + Q^k_{1,0} x_1 e^{a_1' w_2} + Q^k_{2,0} x_2 e^{a_2' w_2} e^{a_3' w_2}) \quad [29]$$

Pour x_1 constant, nous avons :

$$L = \text{Ln } \tilde{\mathcal{Z}} = \text{Ln } (A_1 e^{a_1' w_2} + A_2 e^{a_2' w_2} + A_3 Q^k_{2,0} x_2 e^{a_3' w_2})$$

Les coefficients a_i' étant encore supposés positifs, la dérivée première de L est toujours positive. Le signe de sa dérivée seconde dépend notamment des valeurs relatives de $A_2 = Q^k_{1,0} x_1$ et de $Q^k_{2,0}$.

Nous pouvons dès lors concevoir que cette dérivée seconde puisse être négative pour des valeurs de x_1 faible et de $Q^k_{2,0}$ élevée (assistance relativement forte

de NaClO_4) ce qui rendrait compte de notre courbe expérimentale (fig. 4).

Cette hypothèse d'une assistance de NaClO_4 , superposée à un effet classique de milieu, nous paraît ainsi plus raisonnable que la précédente. Nous pouvons également vérifier que l'équation théorique [29] n'est pas en contradiction avec l'équation empirique générale [21]. En effet, les exponentielles $q^y_{w_2} e^{a_i' w_2}$ peuvent, dans un domaine bien défini de concentrations x_1 et x_2 inférieures à 1 M., être traduites empiriquement par des séries, convergentes ou non, de la forme :

$$q^y_{w_2} e^{a_i' w_2} = 1 + A'_i x_i + B'_i x_i^2 + \dots$$

L'équation théorique [29] peut donc s'écrire, en tenant compte de l'effet ES_M du NaBr :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{Z}}_{(x_1, x_2)} = & [1 + x_2(A'_0 + Q^k_{2,0}) + x_2^2(B'_0 + A'_2 Q^k_{2,0}) \\ & + x_1(a_0 + Q^k_{1,0}) + x_2(a_0 A'_0 + A'_0 Q^k_{1,0} + a_2 Q^k_{2,0}) \\ & + x_2^2(a_0 B'_0 + B'_1 Q^k_{1,0} + a_2 A'_2 Q^k_{2,0})] + \dots \end{aligned} \quad [30]$$

Dans cette équation [30], x_1 et x_2 sont inférieurs à 1 et les coefficients a_i sont également très faibles. Nous pouvons donc concevoir que le dernier terme de droite, en $x_1 x_2$, soit négligeable devant la somme des autres. L'équation [30] correspond bien alors à la relation empirique [21].

Cette interprétation justifie également le rejet de la relation empirique $\tilde{\mathcal{Z}}_2$ qui, faisant intervenir un paramètre supplémentaire, n'apporte pas une amélioration significative de la précision. En d'autres termes, la méthode d'analyse utilisée repose sur :

— d'une part, le degré du polynôme A_{x_2} pour l'effet du NaClO_4 ,

— d'autre part, la valeur numérique du terme constant du polynôme B_{x_2} pour l'effet du NaBr (équation 19).

Or, la différence entre $\tilde{\mathcal{Z}}_2$ et $\tilde{\mathcal{Z}}_4$ provient uniquement du degré du polynôme B_{x_2} ; ce degré ne reflète que l'importance de l'effet de milieu ES_M sur k_2 .

Donc, les fonctions $\tilde{\mathcal{Z}}_2$ et $\tilde{\mathcal{Z}}_4$ traduisent un même mécanisme intime, abstraction faite des effets de milieu ES_M .

En définitive, nous retenons cette hypothèse d'un effet d'assistance des sels NaBr et NaClO_4 sur une réaction de base simple ($\text{Ad}_E \text{Cl}$).

Pour un tel mécanisme, l'expression de la constante globale de vitesse s'écrit, d'après [29] :

$$k_g = \frac{k_0 + k_1[\text{Br}^-] + k_2[\text{ClO}_4^-]}{1 + K[\text{Br}^-]} \quad [31]$$

soit, en tenant compte des effets de milieu ES_M sur chacune des constantes de vitesse ou d'équilibre :

$$k_g = Q^y \frac{k_0 F_0 + k_1[\text{Br}^-] F_1 + k_2[\text{ClO}_4^-] F_2}{Q^y + K[\text{Br}^-]} \quad [32]$$

avec :

Q^y : fonction d'effet ES_M sur K ,
 F_i : fonction d'effet ES_M sur k_i ,
 $: e^{a_i' [\text{Br}^-]}, e^{a_i' [\text{ClO}_4^-]}$

(*) Ce désaccord est encore plus net pour d'autres composés thyléniques moins réactifs que le cyclohexène (33).

Ce premier résultat permet déjà de justifier les hypothèses d'assistance

- des bromures alcalins pour la bromation des composés éthyléniques dans l'acide acétique (^{3, 8, 9}),
- des acides et des bases dans la chloration de ces mêmes composés (²⁹).

Dans ce qui suit nous généraliserons à d'autres sels la notion d'assistance dans cette réaction d'addition.

IV. — Effets cinétiques de divers mélanges NaBr — X.

La discussion suivante sera faite par référence et analogie à celle de l'effet du mélange NaBr — NaClO₄.

IV.1. — Effets de LiBr et de LiClO₄.

Le tableau I et la figure 1 mettent en évidence une légère différence entre les effets de NaBr et LiBr d'une part, de NaClO₄ et LiClO₄ d'autre part.

Cette faible différence introduite par le cation peut s'interpréter simplement, à partir de nos précédents articles (¹), comme étant due à la spécificité de l'effet de milieu induit ES_M. Elle est de même nature que la différence existant entre les coefficients d'activité de deux sels possédant un ion commun. Cette interprétation a déjà été proposée pour les réactions de solvolysse par CLARKE et TAFT (³⁰) et GRUNWALD et coll. (³¹) qui ont constaté que les effets cinétiques de NaCl sont légèrement supérieurs à ceux de LiCl.

IV.2. — Effets de LiSO₃C₆H₅, et de NaNO₃.

La figure 5 montre que la fonction empirique

$$L_{\text{exp}} = \log \mathcal{Z} = \log [\mathcal{Z}]_{(\text{Br}^-)=0,95} + p[\text{sel}] \quad [33]$$

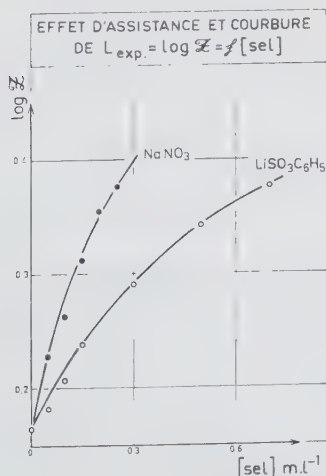


Fig. 5. — Mise en évidence de l'effet d'assistance des sels NaNO₃ et LiSO₃C₆H₅ par la courbure de la représentation $L_{\text{exp}} : \log \mathcal{Z} = f[\text{sel}]$.

présente une concavité tournée vers le bas. Nous interprétons donc, comme précédemment, cette courbure de L_{exp} par un effet d'assistance de chacun de ces deux sels.

En définitive, il apparaît que les effets de tous les sels étudiés obéissent à la relation théorique [29] qui exprime un effet d'assistance des sels et, plus spécifiquement, de leur anion.

Nous sommes ainsi amenés à postuler une assistance générale des anions à la réaction de bromation du cyclohexène dans le méthanol.

La séquence du pouvoir d'assistance de ces anions dépend du mécanisme intime de l'effet d'assistance. Ce mécanisme correspond, d'après notre précédent article (¹), à l'une des possibilités suivantes :

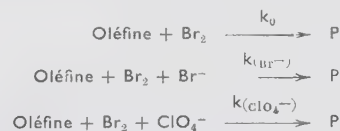
- prééquilibre entre le brome et l'oléfine, suivi de l'attaque de l'anion,
- prééquilibre entre l'anion et l'un des réactifs (oléfine ou brome),
- stabilisation de l'état de transition par l'anion.

Dans le cas particulier des anions Br⁻, nous pouvons également envisager la réactivité de Br₃⁻ (^{3, 4, 6, 7, 9}).

L'identification du ou des mécanismes d'assistance des anions à la bromation des composés éthyléniques dans les solvants hydroxylés ne pourra être faite qu'à la suite d'une étude d'effets cinétiques de sels et de structures (³³).

Conclusion.

Les 55 valeurs d'effet cinétique expérimental du mélange NaBr — NaClO₄ sur la bromation du cyclohexène, dans le méthanol et dans les conditions TFCR et EXSEL, ont été analysées au moyen des relations semi-empiriques d'effets de milieu induit ES_M et d'assistance ES_A. Cette analyse nous a permis de postuler le mécanisme suivant :



Dans ce schéma, la réaction de base, en l'absence de sel, est simple et correspond au mécanisme Ad_EC1 précédemment proposé :



Les voies réactionnelles supplémentaires, en présence de sels, correspondent à des mécanismes d'assistance qui restent à préciser.

La constante de vitesse globale de la réaction s'exprime, en faisant abstraction de l'effet physique de milieu ES_M, par la relation :

$$k_g = \frac{k_0 + [\text{Br}^-]k_{(\text{Br}^-)} + [\text{ClO}_4^-]k_{(\text{ClO}_4^-)}}{1 + K[\text{Br}^-]}$$

Cette relation tient également compte, par son dénominateur, du déplacement de l'équilibre de formation de l'ion Br_3^- .

L'analyse complémentaire des effets cinétiques des sels NaNO_3 et $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ permet de postuler une assistance générale des anions à la réaction de bromation.

Nous nous proposons, dans un prochain article,

— d'une part, de confirmer la validité de ce schéma réactionnel par l'extension de cette étude à d'autres composés éthyléniques,

— d'autre part, de préciser le mécanisme d'assistance des anions et le degré de réactivité de l'ion Br_3^- .

Partie expérimentale.

1. Glossaire des symboles utilisés.

a_i : coefficient de l'effet de milieu ES_M induit par Br^- sur k_i ,
 a'_i : coefficient de l'effet ES_M induit par ClO_4^- sur k_i ,

A_1 : $e^{a_0\omega_1}$,

A_2 : $Q_{1,0}^k x_1$,

A_3 : $e^{a_2\omega_1}$,

B : concentration analytique de NaClO_4 ,

D : constante diélectrique,

D_e : Domaine d'une variable (avec les bornes inférieure et supérieure),

ES_A, ES_M : Effets d'assistance, de milieu,

$k_0 = k_{\text{Br}_2}$: Constante de vitesse d'addition de Br_2 ,

$k_1 = k_{\text{Br}^-}$: Constante de vitesse du mécanisme assisté par Br^- ,

$k_2 = k_{\text{ClO}_4^-}$: Constante de vitesse du mécanisme assisté par ClO_4^- ,

K : Constante d'équilibre de formation de Br_3^- ,

K_1 : Constante de dissociation de NaBr ,

K_2 : Constante de dissociation de NaClO_4 ,

L : Ln $\mathcal{Z}$, défini par l'équation [28],

$L_{\text{exp}}: \log \mathcal{Z} = \log k_g + \log \left(\frac{1 + K[\text{Br}^-]}{k_0} \right) = f(x_2)$,

$q_{x_2}^y$: fonction d'effet ES_M de NaClO_4 sur K ,

$q_{x_1}^y, q_{x_2}^y$: fonction d'effet ES_M du mélange $\text{NaBr}-\text{NaClO}_4$ sur K ,

x_1 : concentration molaire de Br^- ,

x_2 : concentration molaire de ClO_4^- ,

$y = k_g(1 + K[\text{Br}^-])$,

$\mathcal{Z} = y/y_0$,

β_1 : coefficient de l'effet ES_M induit par NaBr sur K ,

β_2 : coefficient de l'effet ES_M induit par NaClO_4 sur K .

2. Produits.

Le méthanol PROLABO est déshydraté sur tamis moléculaire LINDE de 3 Å de diamètre puis distillé. Il est alors, deux fois de suite, oxydé par le brome et distillé. Enfin, il est distillé sur K_2CO_3 , soigneusement séché, pour neutraliser l'acide bromhydrique formé. La teneur en eau du méthanol ainsi obtenu n'excède pas 300 ppm, sa résistivité est comprise entre 1 et 5 MΩ.cm, et sa constante diélectrique entre 32,4 et 33.

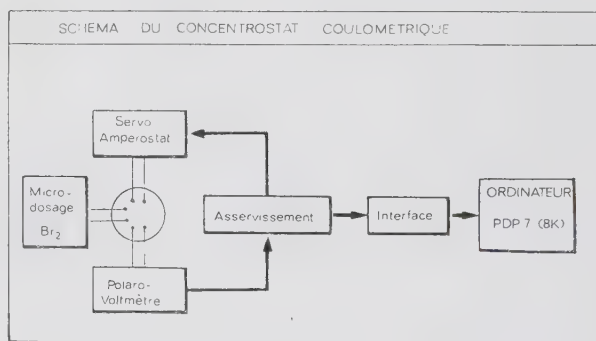
Les sels NaBr , LiBr , NaNO_3 sont des produits PROLABO R. P. Le LiClO_4 provient de la compagnie G. F. SMITH CHEMICAL. Tous ces sels sont desséchés à 120 °C pendant 24 h et utilisés sans autre purification.

Le NaClO_4 PROLABO est recristallisé deux fois dans du méthanol avant d'être desséché et utilisé. Le $\text{LiSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$ a été préparé selon la méthode classique (4).

Le cyclohexène (PHILLIPS PETROLEUM Cy) de pureté minimum garantie 95 % a été purifié par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil AEROGRAPH A 90 C sur une colonne de 40 % AgNO_3 + éthylène glycol/brique C 22, longueur 1,50 m., diamètre extérieur 9 mm. Le produit final, analysé sur une colonne du type précédant dans un appareil AEROGRAPH HyFy, est d'une pureté supérieure à 99,8 %.

3. Mesures cinétiques avec le concentrostat coulométrique.

Les constantes de vitesse ont été mesurées par la méthode du concentrostat coulométrique (11, 34, 35). Cette technique permet, par un asservissement de la concentration de brome, de travailler en pseudo-premier ordre. Selon le schéma suivant:



l'amperostat et le polarovoltmètre permettent, par électrolyse du NaBr , de produire, avant l'introduction de l'oléfine, la quantité désirée (10^{-5} à 10^{-7} M) de brome. Le système électronique d'asservissement étant alors mis en route, cette quantité de brome est maintenue constante durant toute la réaction par une électrolyse intermittente (34, 35) qui compense la quantité de brome ayant réagi avec l'oléfine ($\sim 0,1 \mu\text{g}$). L'interface comprend:

— un oscillateur à diapason qui fournit le temps réel (t),

— un chronomètre électronique qui compte le temps d'électrolyse (θ),

— un enregistreur Data Recorder HEWLETT PACKARD.

Le chronomètre, spécialement conçu au laboratoire, commande la cadence d'enregistrement des temps t et θ . La réaction entre le brome et l'oléfine se faisant mole à mole, l'équation cinétique du pseudo-premier ordre,

$$[\text{ol}] = [\text{ol}]_0 e^{-k_1 t}$$

est, compte tenu de la loi de FARADAY, équivalente à:

$$\theta = \theta_\infty (1 - e^{-k_1 t})$$

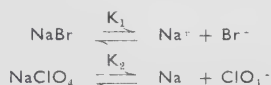
En fin de cinétique, les données sont transférées sur un ordinateur PDP 7 de la DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION. Le traitement de ces données, selon un programme de « moindres carrés linéarisés », par itération à partir de la dernière valeur enregistrée de θ , fournit la constante du pseudo premier ordre

$$k_1 = k_2[\text{Br}_2]$$

La concentration de brome est obtenue, parallèlement, par dosage en fin de cinétique, soit par ampérométrie ($[\text{Br}_2] < 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$), soit par arsénimétrie ($[\text{Br}_2] > 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).

4. Calcul des concentrations d'ions libres.

Soit le système des deux équilibres



Nous posons :

$$\begin{array}{ll} z = [\text{Na}^+] & A = [\text{NaBr}] \text{ analytique} \\ x_1 = [\text{Br}^-] & B = [\text{NaClO}_4] \text{ analytique} \\ x_2 = [\text{ClO}_4^-] & a = [\text{NaBr}] \\ & b = [\text{NaClO}_4]. \end{array}$$

Pour expression des coefficients d'activité de NaBr et NaClO₄, nous avons retenu celle de DEBYE et HÜCKEL couramment utilisée dans les études d'association ionique⁽²⁵⁾. Dans le cas du méthanol, cette équation s'écrit [(26), page 228],

$$\log y_i = \frac{-1,903 I^{1/2}}{1 + 0,5112 I^{1/2}}$$

avec :

$$\begin{array}{l} I : \text{force ionique totale} = z, \\ \hat{a} : \text{distance minimale d'approche.} \end{array}$$

Nous avons adopté les valeurs suivantes pour $\hat{a}$:

$$\begin{array}{l} \hat{a}_{\text{NaBr}} = 3,79 \text{ (17)} \\ \hat{a}_{\text{NaClO}_4} = 2,2 \text{ (18)}. \end{array}$$

Le système chimique est alors traduit par les équations :

$$\begin{array}{l} K_1 = \frac{z(z - x_1)}{A - z + x_2} f_1^2 = 0,10 \\ K_2 = \frac{zx_2}{B - x_2} f_2^2 = 0,15 \\ \log f_1 = \frac{-\alpha\sqrt{z}}{1 + \gamma_1\sqrt{z}} \\ \log f_2 = \frac{-\alpha\sqrt{z}}{1 + \gamma_2\sqrt{z}} \end{array}$$

Ce système d'équation a été résolu numériquement par la méthode de linéarisation de NEWTON, programmée en langage FORTRAN IV pour un ordinateur UNIVAC 1108. Le programme peut être envoyé sur demande.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) X. Q. HUYNH et J. E. DUBOIS. — *J. Chim. phys.*, 1972, **69**, 1482, 1488.
- (2) E. BIENVENUE-GOETZ, J. E. DUBOIS, D. W. PEARSON et D. L. H. WILLIAMS. — *J. chem. Soc.*, (B), 1970, p. 1275.
- (3) P. B. D. de la MARE et R. BOLTON. — *Electrophilic additions to unsaturated Systems*, 1966, Elsevier.
- (4) P. D. BARTLETT et D. S. TARBELL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 466.
- (5) N. P. KANYAEV. — *J. gen. Chem. (U.S.S.R.)*, 1956, **26**, 3037; 1959, **29**, 825.
- (6) J. R. ATKINSON et R. P. BELL. — *J. chem. Soc.*, 1963, p. 3260;
R. P. BELL et M. PRING. — *J. chem. Soc. (B)*, 1966, p. 1119.
- (7) J. H. ROLSTON et K. YATES. — *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 1483.
- (8) K. NOZAKI et R. A. OGG. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 692.
- (9) a) B. E. SWEDLUNG et P. W. ROBERTSON. — *J. chem. Soc.*, 1945, p. 131; 1947, p. 630.
b) P. B. D. de la MARE et P. W. ROBERTSON. — *J. chem. Soc.*, 1950, p. 2839.
- (10) J. E. DUBOIS et A. ARANSA. — *J. Chim. phys.*, à paraître.
- (11) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 1426.
- (12) J. E. DUBOIS et H. HERZOG. — *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 57.
- (13) S. LORMEAU et M. H. MANNEBACH. — *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2576.
- (14) R. O. GRIFFITH, A. M. McKEOWN et A. G. WINN. — *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 101.
- (15) G. JONES et S. BAERSTROM. — *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 1517.
- (16) H. S. HARNED et B. B. OWEN. — *The physical chemistry of electrolytic solutions*, 3^e Edition, chap. 7, Reinhold, 1958.
- (17) R. L. KAY. — *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 2099.
- (18) J. E. PRUE et P. J. SHERRINGTON. — *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 1795.
- (19) E. A. GUGGENHEIM. — *Thermodynamique*, p. 338, Dunod, 1965.
- (20) a) F. A. LONG et D. Mc INTYRE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3243.
b) F. A. LONG et W. F. Mc DEVIT. — *Chem. Rev.*, 1952, **51**, 119.
- (21) J. E. GORDON et R. L. THORNE. — *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 4390.
- (22) V. F. SERGEEVA. — *Rus. chem. Rev.*, 1965, p. 309.
- (23) J. F. SKINNER et R. M. FUOSS. — *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 1426.
- (24) G. PISTOIA, A. M. POLCARO et S. SCHIAVO. — *Ric. Sci.*, 1967, **37**, 309.
- (25) C. W. DAVIES. — a) *Ion Association*, 1962, Butterworth;
b) in *Progress in reaction kinetics*, vol. I, p. 161, G. Porter Ed., 1961, Pergamon.
- (26) R. E. ROBINSON et R. H. STOKES. — *Electrolyte Solutions*, 1955, Butterworth.
- (27) a) J. E. DUBOIS et F. GARNIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 4512.
b) F. GARNIER et J. E. DUBOIS. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3797.
- (28) J. MANDEL. — *The statistical analysis of experimental data*, Intersciences, 1964.
- (29) E. CHILOV. — *Bull. Soc. chim.*, 1963, p. 2903.
- (30) G. C. CLARKE et R. W. TAFT. — *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 2295.
- (31) E. GRUNWALD et E. F. J. DUYNSTEE. — *Tetrahedron*, 1965, **21**, 2401 et références antérieures dans cet article.
- (32) O. EXNER. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1967, **22**, 1.
- (33) J. E. DUBOIS et X. Q. HUYNH. Article n° 4 de cette série, sous presse.
- (34) J. E. DUBOIS, M. ROPARS et P. FRESNET. — *J. Chim. phys.*, 1965, p. 856.
- (35) J. E. DUBOIS et M. ROPARS. — *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 2009.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 4^e trimestre 1972. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

